

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

**Estudio sobre catalizadores para la hidrodeshulfuración de
un gasoil**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Francisco Javier Gil LLambias

DIRECTOR:

Antonio López Agudo

Madrid, 2015

Francisco Javier Gil Llambias

TP
1980
048



x-53-044033-3

ESTUDIO SOBRE CATALIZADORES PARA LA
HIDROBESULFURACION DE UN GASOIL

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Francisco Javier Gil Llambias

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980

Xerox 9200 XB 480

Depósito Legal: M-10658-1980

A Sole y a mis padres

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C. bajo la dirección del Dr. Antonio López Agudo a quién me complazco en expresar mi agradecimiento.

Agradezco también al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, en particular a su director Prof. Dr. Gojko Kremenec Orlandini por las facilidades proporcionadas para la realización de este trabajo y por su constante y decidido apoyo.

A los Dres. Sagrario Mendioroz E., José Luis García Fierro, Vicente Rives Arnau y al Ldo. Fernando Ania por su colaboración en distintas etapas de este estudio. Y a D. Andrés Carretero Carrión por su ayuda en la experimentación.

La asistencia económica fue proporcionada a través de becas del Instituto Español de Emigración e Instituto Iberoamericano de Cooperación y una ayuda con -- cargo al Fondo Nacional para el Desarrollo de la Investigación Científica a través de uno de los proyectos de la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica.

I N D I C E

I.	<u>INTRODUCCION</u>	1
I.1.	<u>GENERALIDADES</u>	1
I.2.	<u>CATALIZADORES Y SU ESTRUCTURA SUPERFICIAL</u>	2
I.3.	<u>PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO</u>	10
II.	<u>METODO EXPERIMENTAL</u>	14
II.1.	<u>INSTALACION PARA LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD</u>	14
II.1.1.	Sistema de alimentación de reactantes.....	14
II.1.2.	Precalentador.....	14
II.1.3.	Reactor.....	15
II.1.4.	Sistema de medidas de presión y temperatura.....	16
II.1.5.	Dispositivo separador.....	16
II.1.6.	Sistema regulador y medida de gases.....	16
II.1.7.	Dispositivo de seguridad.....	17
II.2.	<u>ANALISIS DE AZUFRE</u>	17
II.3.	<u>PREPARACION DE CATALIZADORES</u>	18
II.3.1.	Materiales utilizados.....	18
II.3.2.	Métodos de preparación.....	19
II.3.3.	Tratamiento de sulfuración.....	21
II.4.	<u>DESCRIPCION DE UNA MEDIDA Y FORMA DE PRESENTAR LOS RESULTADOS</u>	22
II.5.	<u>TECNICAS PARA LA CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES</u>	23
II.5.1.	Medida de área específica y porosidad.....	23

II.5.2.	Microscopía electrónica.....	24
II.5.3.	Espectroscopía infrarroja.....	24
II.5.4.	Absorción atómica.....	27
II.5.5.	Quimisorción de oxígeno.....	29
II.5.6.	Difractometría por rayos X.....	31
II.5.7.	Espectroscopía Laser Raman.....	31
II.5.8.	Solubilización en solución amoniacal.....	31
II.5.9.	Propiedades magnéticas.....	32
II.5.10.	Reflectancia difusa.....	33
II.5.11.	Medidas de acidez por absorción de amoniaco.....	33
III.	<u>MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA.....</u>	35
III.1.	<u>ESTUDIOS PREVIOS.....</u>	35
III.1.1.	Efecto de la temperatura, presión y flujo de H ₂	36
III.1.2.	Efecto del tamaño del catalizador y longitud del lecho catalítico.....	36
III.1.3.	Condiciones de trabajo seleccionadas.....	42
III.1.4.	Estudio cinético.....	44
III.2.	<u>CATALIZADORES BICOMPONENTES.....</u>	48
III.2.1.	Catalizadores de Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	48
III.2.1.1.	Influencia del soporte.....	48
III.2.1.2.	Influencia del método de preparación.....	53
III.2.1.3.	Influencia del contenido metálico.....	56
III.2.2.	Catalizadores de Co-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	61
III.2.2.1.	Influencia del método de preparación.....	61
III.2.2.2.	Influencia del medio de preparación.....	65

III

III.2.3.	Estudio comparativo de níquel y cobalto como pro- motores del molibdeno.....	69
III.2.3.1.	Catalizadores preparados por co-impregnación.....	69
III.2.3.2.	Catalizadores preparados por doble-impregnación...	70
III.3.	<u>CATALIZADORES DE TRES COMPONENTES.....</u>	71
IV.	<u>CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.....</u>	79
IV.1.	<u>DIFRACTOMETRIA POR RAYOS X.....</u>	79
IV.2.	<u>MICROSCOPIA ELECTRONICA.....</u>	80
IV.3.	<u>ESPECTROSCOPIA LASER RAMAN.....</u>	81
IV.4.	<u>QUIMISORCION DE OXIGENO.....</u>	83
IV.5.	<u>SOLUBILIZACION EN SOLUCION AMONIACAL.....</u>	89
IV.5.1.	Catalizadores de Mo/ γ -Al ₂ O ₃	90
IV.5.2.	Catalizadores de Ni(Co)-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	92
IV.5.3.	Influencia de la extracción del "MoO ₃ -libre" en la actividad de catalizadores de Ni(Co) ³ -Mo/ γ -Al ₂ O ₃ ..	96
IV.6.	<u>PROPIEDADES MAGNETICAS.....</u>	97
IV.6.1.	Catalizadores de Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	99
IV.6.2.	Catalizadores de Co-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	102
IV.7.	<u>ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.....</u>	104
IV.7.1.	Especies Mo(T) y Mo(O).....	105
IV.7.2.	Especies Co(T) y Co(O).....	107
IV.7.3.	Especies Ni(T) y Ni(O).....	108
IV. 8.	<u>ESPECTROSCOPIA I.R.....</u>	109

V.	<u>DISCUSION GENERAL</u>	114
VI.	<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	120
VII.	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	123

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I.1. GENERALIDADES

De los procesos de hidrotratamiento utilizados por la industria de refino del petróleo el más importante, por el volumen de productos tratados, es el de hidrodeshulfuración (HDS). Este proceso tiene por objeto la eliminación del azufre del petróleo o sus fracciones, o de otras fuentes energéticas, por reacción con hidrógeno (en presencia de un catalizador), y su conversión a SH_2 e hidrocarburos exentos de azufre.

Se prevé que la importancia de los procesos de HDS irá aumentando en el futuro por la necesidad de un mejor aprovechamiento de los productos petrolíferos y la sustitución de las fracciones pesadas de la destilación del petróleo por otros combustibles, tales como los líquidos del carbón, como fuente primaria de energía, obligará a extender este tipo de procesos a otras alimentaciones con mayores contenidos en azufre.

Como es sabido, la eliminación del azufre es necesario, principalmente, para evitar la contaminación atmosférica por SO_2 , producido en la combustión de los compuestos de azufre, y el envenenamiento de los catalizadores de metales nobles utilizados en los procesos de reformado.

Los procesos de HDS se comenzaron a usar comercialmente a comienzos de la década de 1940, inicialmente en el tratamiento de fracciones ligeras de la destilación del petróleo y después en el de fracciones medias. La tecnología para la HDS de este tipo de alimentaciones está bastante desarrollada y establecida industrialmente, pero no así para el tratamiento de fracciones pesadas, incluidos los residuos

y los derivados líquidos del carbón, que resulta técnicamente muy difícil de realizar. Para este tipo de alimentaciones, con alto contenido en metales y compuestos asfálténicos poliaromáticos de alto peso molecular muy ricos en azufre y nitrógeno, se está llevando a cabo una intensa investigación para tratar de desarrollar nueva tecnología.

Sobre HDS se han escrito varias revisiones, entre las que destacamos, en orden cronológico, las de Mc Kinley (1) Mitchell (2), Schuman y Shalit (3), Weisser y Landa (4), Schuit y Gates (5), Katser y -- Schuit (6), en las que se han ido recogiendo los conocimientos que existían en el momento de su publicación sobre los diversos aspectos que comprende el tema, desde la química del catalizador a la ingeniería -- del proceso. Aunque el avance ha sido notable es también notorio que los conocimientos sobre la química del proceso (cinética y mecanismo), sobre la ingeniería (diseño de reactores) y sobre el catalizador (caracterización superficial química) son aún limitados y no siempre concordantes en la literatura. Ello hace que la HDS sea uno de los grandes procesos industriales que menos se conocen, a pesar de su amplia utilización.

Por el enfoque dado al trabajo que se presenta en esta Memoria, en la Introducción no se examinarán los aspectos relacionados con la cinética y mecanismo de las reacciones de hidrosulfuración (en el capítulo III.1.4, sólo se expondrá lo necesario para seguir el trabajo), ni los aspectos técnicos del proceso; nos limitaremos a exponer de forma resumida los tres modelos que se han propuesto sobre la superficie química de los catalizadores de HDS, sus diferencias y el estado actual de conocimiento sobre este tipo de catalizadores.

I.2. CATALIZADORES Y SU ESTRUCTURA SUPERFICIAL

Los catalizadores más comúnmente utilizados en HDS son los constituidos por óxidos de cobalto molibdeno soportados sobre alúmina y cuya superficie se sulfura previamente a su utilización en el proceso; - suelen conocerse, impropiaamente, como catalizadores de molibdato de cobalto. En algunas formulaciones de catalizadores el cobalto se sustituye parcial o totalmente por níquel y el molibdeno por wolframio. El contenido total de óxidos de cobalto y molibdeno de los catalizadores industriales suele estar entre el 10 y 20% y la relación atómica Co/Mo es variable, generalmente entre 0,2 y 1. El óptimo de esta relación Co/Mo es un punto conflictivo en la bibliografía, que, como veremos después, será objeto de estudio en la presente Memoria.

Al igual que en otros sistemas catalíticos, determinar cual es el centro o especie activa, y el mecanismo de la reacción son los objetivos principales del investigador. Otra cuestión, igualmente importante, en este tipo de catalizadores y que no está aclarada es conocer el papel del promotor.

Richardson (7) fué uno de los primeros investigadores que mediante medidas de susceptibilidad magnética trató de determinar la naturaleza y composición de los componentes de una serie de catalizadores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 con distinta relación Co/Mo, y los resultados los correlacionó con medidas de actividad para la HDS de un gasoil con contenido en azufre del 1.92%. Concluyó que en la forma oxidada del catalizador aparecían las especies CoAl_2O_4 (inactiva), CoO , MoO_3 , CoMoO_4 (moderadamente activa) y un complejo de óxido de Co-Mo (muy activo), y en la forma sulfurada CoAl_2O_4 , Co_9S_8 (apenas activa), MoS_2 (moderadamente activa), y posiblemente MoO_2 (medianamente activa). -- También concluyó que el verdadero catalizador es el MoS_2 promovido --

por un cobalto que no está reducido ni sulfurado, y que la concentración de cobalto activo varía con la relación Co/Mo inicial y con la temperatura de tratamiento, que son los dos factores que gobiernan la incorporación de Co^{+2} en la alúmina en forma de CoAl_2O_4 , con el cobalto situado en posición tetraédrica.

Posteriormente, Schuit y Gates (5), basándose en la idea propuesta por Lipsch y Schuit (8) sobre la presencia del molibdeno en forma de monocapa y en los experimentos de Sonnemans y Mars (9), desarrollaron el modelo de la "monocapa" bidimensional para explicar la estructura de los catalizadores de Co-Mo/V- Al_2O_3 . La idea básica de este modelo es que durante la preparación del catalizador el molibdeno interacciona químicamente con la superficie de la alúmina, formando una supuesta monocapa epitaxial. Proponen, también, de acuerdo con Richardson (7), que una cierta parte de los iones del promotor se incorporan en la red de la V- Al_2O_3 , los iones Co^{+2} preferentemente en posiciones tetraédricas y los iones Ni^{+2} en posiciones octaédricas, dando lugar a estructuras similares a las espinelas CoAl_2O_4 y NiAl_2O_4 , al mismo tiempo que algunos iones Al^{+3} se difunden en la monocapa, compensando posiblemente la difusión de iones Mo^{+6} hacia el interior de la alúmina, estabilizándola. Y parte del cobalto o níquel queda unido a la superficie, formando estructuras similares a la de la monocapa. Cuando sólo se añaden pequeñas cantidades del promotor todos los iones se incorporan a la monocapa, pero si las cantidades añadidas son grandes se forman compuestos tales como Co_3O_4 . Después de la reducción y parcial sulfuración se supone que lo que sucede en la estructura de la monocapa ideal es la sustitución de algunos de los iones O^{-2} de la capa más externa, denominada "capping layer", por iones S^{-2} y la reduc--

ción de los iones Mo^{+2} a Mo^{+5} y Mo^{+4} ; por eliminación de algunos --- iones S^{-2} se producen algunas vacantes aniónicas y, en consecuencia, algunos iones Mo^{+3} .

Frente a este primer modelo de la monocapa bidimensional (5), - aplicado exclusivamente a catalizadores soportados y en el que se considera al soporte como parte del sistema catalítico, se han propuesto otros dos modelos; el de "intercalación" (10,11) y el de "sinergia de contacto" (12,13), basados en resultados de catalizadores no soportados.

La idea inicial del modelo de "intercalación" fue propuesta - por Voorhoeve (14) y desarrollada más detalladamente por Farragher y Cossee (10) para el sistema Ni-WS_2 no soportado, que por analogía extienden al Co-MoS_2 . Proponen que los átomos de níquel (ó cobalto) se intercalan en las aristas de la estructura de capas del WS_2 (MoS_2), en las proximidades de los iones W^{+4} (Mo^{+4}) expuestos a la fase gaseosa por pérdida de los átomos de azufre que forman la arista de su estructura prismática trigonal. Postulan también que estos iones W^{+4} -- (Mo^{+4}) se reducen a W^{+3} (Mo^{+3}) por efecto de la intercalación de los iones de Ni^{+2} (Co^{+2}).

El modelo de "sinergia de contacto" fue propuesto por Hagenbach, Courty, Delmon, Menguy (13) en base, principalmente, a los resultados obtenidos con mezclas de Co_9S_8 y MoS_2 . Estos autores encontraron que el Co_9S_8 no es muy activo, pero que añadido al MoS_2 incrementa mucho la actividad de este último sulfuro. Lo atribuyen a un efecto sinérgico cuyo mecanismo no se ha especificado; sólo se ha apuntado la posibilidad de que sea a través de una transferencia electrónica entre las dos fases en contacto.

Una de las diferencias importantes entre el modelo de la mono-

capa y los otros dos modelos reside en el papel del soporte. En el -- primer modelo, el de la monocapa, la alúmina interviene activamente, -- formando determinadas especies ó configuraciones superficiales con el cobalto y molibdeno depositados en forma de monocapa, mientras que en los modelos de "intercalación" y de "sinergia de contacto", como fue -- ron modelos basados en catalizadores no soportados, la misión del so -- porte queda relegada únicamente a facilitar la dispersión de la fase activa.

Otro punto destacado que diferencia a los tres modelos es el -- origen de la actividad catalítica. En el modelo de la "monocapa" los centros activos se consideran asociados a los iones Mo^{+3} generados en la etapa de reducción y sulfuración, y se localizan en la monocapa -- sulfurada anclada en la alúmina. En los otros modelos la actividad se relaciona con la presencia de cristales de MoS_2 , bien intercalados con los iones del promotor, ó bien en contacto con el correspondiente sul -- furo del promotor.

Durante varios años muchos investigadores han estudiado catali -- zadores de HDS y han buscado pruebas experimentales, mediante la utili -- zación de diversas técnicas físico-químicas, que demostraron: bien la -- formación de la monocapa y su conservación después de la sulfuración -- ó bien la presencia de una fase de MoS_2 separada, o también la de ---- Co_9S_8 , según el modelo de estructura que se defendiese. Ello dió lugar a una amplia controversia, aún no resuelta, sobre cual de los modelos es mejor para explicar los numerosos resultados disponibles en la bi -- bliografía. Muchos de estos resultados se recogen en las recientes re -- visiones de Amberg (15) de Beer y Schuit (11), Massoth (16) y Delmon -- (17), en donde se examinan y discuten, predominantemente bajo el punto

de vista del autor, dada su preferencia hacia uno de los modelos, los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas.

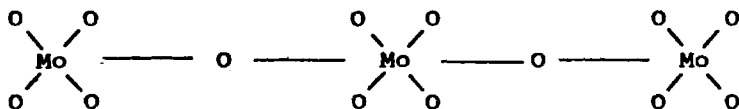
En base a estudios fundamentalmente de reducción y sulfuración de catalizadores de $\text{Mo/Y-Al}_2\text{O}_3$, una nueva modificación del modelo de la monocapa fué también propuesto por Massoth (18), que se diferencia del anterior en la visualización de la forma oxidada del catalizador como cadenas unidimensionales de molibdeno unido a la superficie de la alúmina en vez de la capa bidimensional de Schuit y Gates (5), para permitir un mayor acoplamiento de azufre sin ruptura de la configuración superficial del catalizador. Aún así ninguno de los modelos y modificaciones posteriores se considera actualmente suficientemente probado, concluye Massoth en una reciente revisión crítica sobre la caracterización de catalizadores de molibdeno (19).

Destacamos, asimismo, que actualmente se admite la posibilidad de que en la forma oxidada los catalizadores de HDS estén mejor descritos por el modelo de la monocapa, pero que después de la sulfuración ésta se destruye y transforma al modelo de la intercalación ó al del sinergismo por contacto (20). Otros (19) no sólo admiten un cambio de modelo en unas condiciones de operación, sino también la posibilidad de que exista simultáneamente más de un modelo.

Este avance en el conocimiento de la estructura de estos complejos catalizadores se debe, principalmente, a la utilización de varias técnicas físico-químicas, entre las que cabe destacar: susceptibilidad magnética, difracción de rayos X, técnicas gravimétricas y volumétricas, microscopía electrónica, espectroscopía I.R. y de reflectancia difusa, ESCA, ESR y espectroscopía laser Raman.

La última técnica citada, la espectroscopía laser Raman, que -

se ha aplicado a los catalizadores de HDS muy recientemente (21,22,23), posterior al comienzo del trabajo que se presenta en esta Memoria, ha aportado información muy valiosa, si bien sólomente cualitativa, sobre la estructura de la forma oxidada de estos catalizadores al variar la concentración de molibdeno y cobalto, que por su relevante interés resumimos a continuación. Según los autores (22), a bajas concentraciones de molibdeno se forman especies aisladas de "molibdatos-monoméricos" sobre la γ - Al_2O_3 , que se polimerizan al incrementar el porcentaje de molibdeno impregnado, formando estructuras del tipo:



y que después, en exceso de contenido de molibdeno, dan lugar a la aparición de un $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ subsuperficial y, finalmente, cristales de MoO_3 "libre". En presencia de cobalto el comportamiento del molibdeno fué similar al observado en ausencia del promotor, salvo que en lugar de formarse el $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y " MoO_3 -libre" se forman unas especies que los autores denominan molibdato de cobalto, según los resultados de esta técnica, a bajas concentraciones de Co se forma aluminato de cobalto; y a concentraciones superiores óxido de cobalto, el cual desaparece a porcentajes aún mayores para dar lugar a los molibdatos de cobalto sub-superficial y "libre" mencionados anteriormente. Otros trabajos (23), en los que se utiliza también la espectroscopía laser Raman, han mostrado una concordancia bastante satisfactoria en la asignación de las bandas.

La formación de la mencionada capa de molibdeno sobre la super-

ficie de SiO_2 y Al_2O_3 ha sido directamente demostrada a escala microscópica en un trabajo muy reciente (24). El uso conjunto de microscopía electrónica y microanálisis por sonda electrónica ha permitido detectar en la "zona libre de cristales" de la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la presencia de molibdeno y cobalto muy bien dispersos. Aunque se desconoce la naturaleza exacta de las especies presentes en las zonas mencionadas, se ha apuntado, en base a medidas de rayos X y XPS la posibilidad de la existencia de una "doble capa" de cobalto y molibdeno, con este último elemento sobre el cobalto.

Debemos también señalar que en la bibliografía aparecen muchos resultados e interpretaciones de los mismos, dados por diferentes autores, que son diversas y aparentemente contradictorias. Varias razones han contribuido a esta disparidad, entre las que señalamos las diferencias en el método de preparación de los catalizadores, que no ha sido generalmente apreciada, y las limitaciones propias de las técnicas utilizadas, que muchas veces no permiten más que un estudio comparativo. Es frecuente que las conclusiones sobre la presencia o ausencia de determinadas especies en el catalizador esté basada en la comparación de resultados con especies puras conocidas, que si bien pueden tener algunas propiedades comunes con un compuesto másico, no todas han de ser iguales, pues no siempre esas especies superficiales son definidas y estequiométricas. También se ha de señalar que hay técnicas que miden predominantemente propiedades másicas como, p.ej., difracción de rayos X y susceptibilidad magnética; mientras que otras son sensibles a la composición superficial, p. ej., quimisorción y ESCA. Entonces, la utilización de una sola técnica para la caracterización de estos complejos catalizadores puede ser peligrosa y conducir

a conclusiones erróneas.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

No cabe duda que se ha avanzado mucho en el conocimiento de estos sistemas catalíticos, gracias al uso aislado ó combinado de varias de las técnicas anteriormente citadas. Sin embargo una importante cuesción pendiente de determinar es en qué extensión el molibdeno de los catalizadores de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ ó $\text{Co-Mo/V-Al}_2\text{O}_3$, en su forma oxidada, se encuentra en la monocapa y qué importancia tiene ésta en la actividad catalítica. Hemos visto en los párrafos anteriores que al parecer hay bastante evidencia experimental (entre otras, las medidas por espectroscopía laser Raman) de que la monocapa de molibdeno existe; sin embargo también vimos que existen otras posibles especies, tales como el " MoO_3 -libre", a concentraciones elevadas de molibdeno. La cuestión, entonces, es determinar la influencia que puedan tener cada una de estas especies como precursores de los centros activos que se crean durante la etapa de reducción y sulfuración. Este es un aspecto muy importante y que debe ser estudiado en profundidad, utilizando, a ser posible, varias técnicas conjuntamente.

Las aportaciones hechas en los últimos tiempos por estas técnicas de caracterización, así como las adaptaciones de los tres modelos citados a los nuevos resultados, son muy valiosas, aunque insuficientes para comprender o predecir el comportamiento catalítico de estos sistemas. Es importante resaltar que el papel del promotor no se explica satisfactoriamente mediante ninguno de los tres modelos y que el conocimiento del catalizador en el estado sulfurado es muy limitado.

La elevada cantidad de trabajos que continúan apareciendo en -

la literatura es una prueba del gran interés que tienen estos sistemas catalíticos y también de la necesidad que se tiene de continuar profundizando en ellos.

La importancia del método de preparación y tratamiento de los catalizadores es ampliamente reconocida, y así se señala en trabajos recientemente aparecidos (19,25,26). Sin embargo no se tiene conocimiento de estudios comparativos detallados del efecto del método de preparación de catalizadores de HDS sobre su actividad catalítica, sobre todo para un amplio intervalo de relación Me/Mo. Por otra parte, la mayoría de los estudios fundamentales sobre HDS aparecidos en la literatura se han realizado a presión atmosférica y utilizando tiofeno como reactante. Con posterioridad al inicio de este trabajo se ha presentado evidencia experimental de la influencia de la presión de trabajo sobre el óptimo de la relación Co/Mo en catalizadores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 (27). Estas consideraciones muestran el interés y necesidad de más investigación sobre el tema de HDS.

El objetivo de esta Memoria de Tesis Doctoral ha sido principalmente el aportar nuevos conocimientos sobre los sistemas catalíticos Co-Mo/ γ - Al_2O_3 y Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 en condiciones muy similares a las utilizadas industrialmente, estudiando preferentemente los efectos de la concentración relativa de los componentes y de los métodos de preparación, y tratar, al mismo tiempo, de correlacionar los datos de actividad con las especies superficiales mediante estudios de caracterización de los catalizadores.

Este trabajo está enmarcado dentro de un proyecto, subvencionado por la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica, - sobre HDS de destilados medios de la destilación del petróleo, orien

tado al desarrollo a escala de laboratorio de este tipo de catalizadores. Por ello se ha pretendido que el trabajo que se presenta en esta Memoria, sin que perdiese el carácter de investigación fundamental, - sirviese al mismo tiempo de base científica para el desarrollo de catalizadores de HDS.

A esta Introducción sigue un capítulo dedicado a la descripción de las técnicas experimentales y métodos de preparación de catalizadores.

En el Capítulo III se agrupan las medidas de actividad, que incluye:

a) Un estudio previo de selección de las condiciones de trabajo más adecuadas para medir la actividad catalítica en condiciones en las que los fenómenos de transferencia de masa no controlen el proceso de reacción y un breve estudio cinético del proceso global de desulfuración.

b) Actividad de catalizadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 y Co-Mo/ γ - Al_2O_3 - en función del soporte, contenido de fase activa, método de preparación y medio de preparación, medida a varias temperaturas de reacción. Se incluye, asimismo, un estudio comparativo del efecto promotor del Ni y Co con dos métodos de preparación diferentes.

c) Estudio exploratorio de la actividad de catalizadores de tres componentes (Mo, Co y Ni u otro elemento) y varios métodos de preparación.

A continuación, en el capítulo IV, se caracterizan algunos de los catalizadores mediante el uso de diversas técnicas físico-químicas, principalmente quimisorción de O_2 , medidas magnéticas, espectroscopía de reflectancia difusa y solubilización con disolución amo-

niacal de alguna de las especies.

En el capítulo V se analizan globalmente los resultados de los capítulos III y IV y se propone un modelo superficial simplificado para este tipo de catalizadores.

Finalmente, en el capítulo VI, se resume el trabajo y se enumeran las conclusiones más interesantes, y en el capítulo VII se dan las referencias bibliográficas.

II. METODO EXPERIMENTAL

II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.1. INSTALACION PARA LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD

En la figura 1 se muestra el esquema general de la instalación de presión diseñada y montada para llevar a cabo el estudio propuesto sobre hidrodeshulfuración. Consta de las siguientes partes:

- Sistema de alimentación
- Precalentador
- Reactor
- Sistemas de medidas de presión y temperatura
- Sistemas de medida de flujo de gases y líquidos
- Sistema de Seguridad

A continuación se describen más detalladamente cada una de estas partes.

II.1.1. Sistema de alimentación de los reactantes

El hidrógeno procede de botellas suministradas por la Sociedad Española de Oxígeno, S.A., de pureza 99.9%. La regulación del flujo de entrada se hace mediante un manorreductor, acoplado a la salida de la botella, y una válvula de aguja, g, situada a la salida de gases de la instalación.

La alimentación del gasoil a hidrodeshulfurar se realiza mediante una bomba dosificadora, a, Milton Roy, Instrument "Minipunt", tipo 2296-66. El caudal de entrada se mide con una bureta, b, acoplada a la entrada de la bomba dosificadora. El gasoil utilizado como reactante fué suministrado por la Refinería de Escombreras, Cartagena y posee las características que se dan en la tabla I.

II.1.2 Precalentador

El precalentador c está constituido por una espiral de tubo de acero

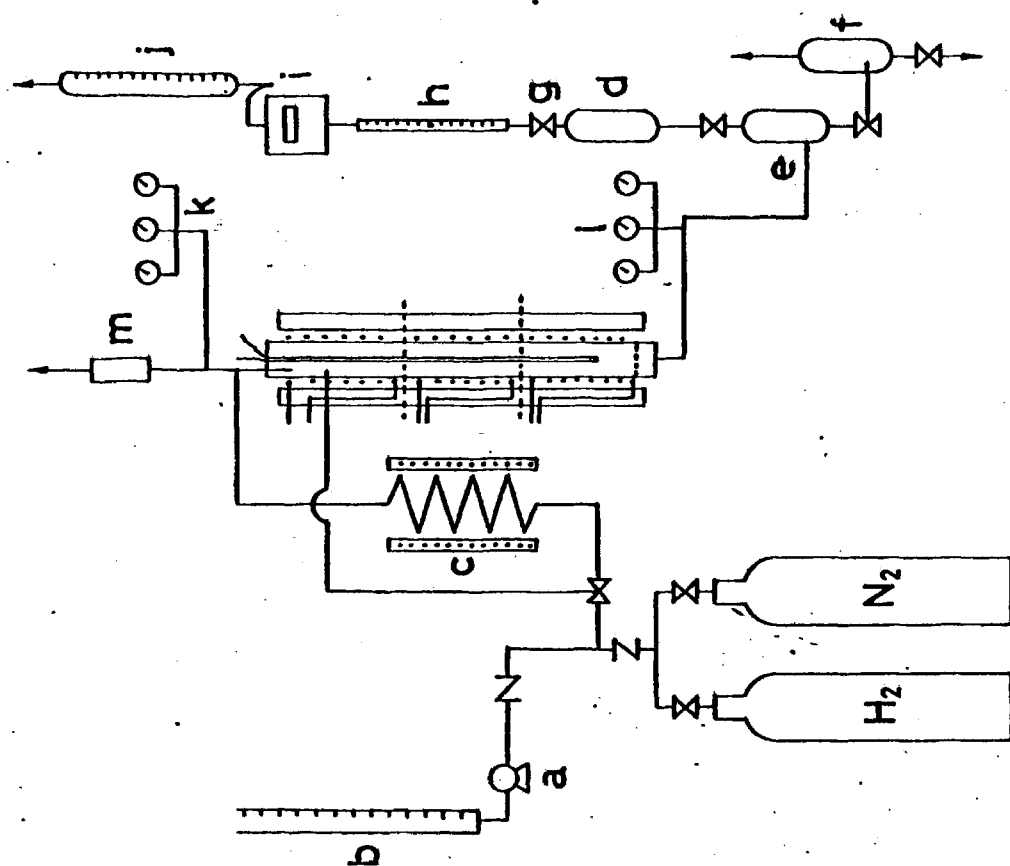


Figura 1

inoxidable de 1/4 de pulgada de diámetro externo, colocada en el interior de un horno tubular de calefacción eléctrica de 40 cm de longitud y 6.5 cm de diámetro interno. La temperatura del horno se regula mediante un autotransformador variable.

II.1.3. Reactor

Un esquema del reactor se muestra en la figura 2. Está constituido por un tubo de acero inoxidable de 27 mm. de diámetro interno, de 3 mm. de espesor y 50 cm. de longitud, que lleva soldado en los extremos sendos sistemas de bridas. En el centro de la brida superior lleva soldado un tubo de 1/4 de pulgada de diámetro externo de 42 cm. de longitud, dispuesto axialmente en el reactor, que se utiliza para alojar un termopar móvil; sobre la misma brida y también soldado existe otro tubo de 1/2 pulgada de diámetro externo, que se emplea como entrada de la alimentación y para introducir el catalizador. La parte inferior del reactor se cierra mediante otra brida sujeta por tornillos en la que se ha dispuesto un tubo de 1/4 de pulgada de diámetro externo, como salida del reactor. Sobre esta brida inferior va sujeta una rejilla, igualmente de acero inoxidable, que sirve de soporte del material de relleno. Los tubos de entrada y salida del reactor se unen a la instalación mediante uniones roscadas standard.

TABLA I

Características del gasoil utilizado

Intervalo de destilación, °C	206 - 389
Densidad a 15°C	0,8485
Viscosidad a 40.0°C \pm 0,1, cst	3.624
Contenido de azufre total, % peso	1,20

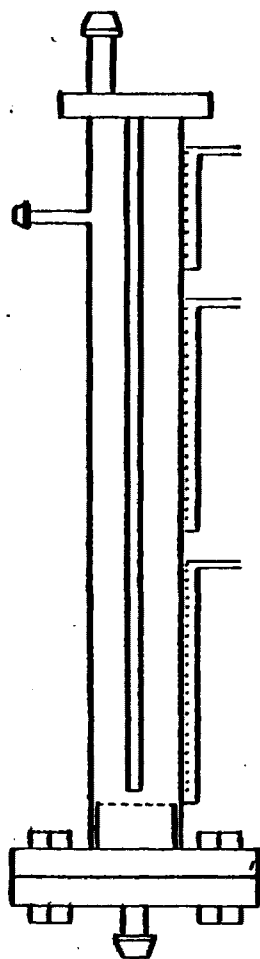


Fig.2

Con el fin de obtener un perfil de temperatura isoterma en la zona de reacción, el reactor se ha dividido en tres zonas de calentamiento de 15 cm. de longitud, que se calientan separadamente mediante resistencias eléctricas independientes arrolladas sobre él, reguladas por medio de autotransformadores variables. Los valores de las resistencias son de: $30\ \Omega$ en la primera zona (entrada), $45\ \Omega$ para la segunda y $25\ \Omega$ en la última (salida).

El aislamiento térmico del reactor está constituido por una serie de capas de cuerda y cordón de amianto, seguido de un recubrimiento con un material aislante de fibra de vidrio y finalmente una tela de amianto.

II.1.4. Sistema de medida de presión y temperatura

Para medir la presión del sistema, a la entrada y a la salida del reactor, el aparato consta de dos series de manómetros h y y --- (fig. 1), respectivamente. Cada serie está constituida por tres manómetros Wika; el primer manómetro tiene un rango de medida de $4-100\text{Kg/cm}^2$, el segundo de $4-63\text{Kg/cm}^2$ y el tercero de $4-25\text{Kg/cm}^2$. Para medir la temperatura a lo largo del reactor, el aparato está dotado de un termopar de chromel-alumel conectado a un milivoltímetro digital Analogic, con sensibilidad de 1 milivoltio.

II.1.5. Dispositivo separador

Para separar la fase líquida de la gaseosa se dispone de tres separadores cilíndricos d, e y f, de 500 cm^3 de capacidad, conectados en serie. Los dos primeros, d y e, son de acero inoxidable, y el f de vidrio. La ruptura de la alta presión se produce en el separador e.

II.1.6. Sistema regulador y medida de gases

La regulación de los gases de salida se hace con una válvula g,

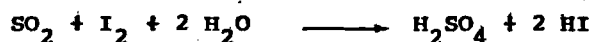
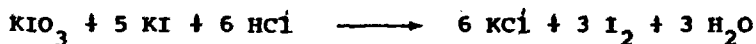
Whitey, de aguja muy fina. Para la medida del flujo de salida de gases el aparato dispone de tres instrumentos: un rotámetro h tipo Fischer & Porter, un totalizador i SAK-NB-2 y un medidor de búrbuja de jabón j.

II.1.7. Dispositivo de seguridad.

El aparato tiene dos válvulas antirretroceso Arelco CR-C 2-6-66, situadas a la salida de la botella de hidrógeno y a la salida de la bomba respectivamente. También consta de una válvula de seguridad, m, -- Pignone-Sub-Ibérica 23002-31, conectada a la entrada del reactor.

II.2. ANÁLISIS DE AZÚFRE

La determinación del contenido total de azúfre de los productos de la reacción se hace en un analizador automático LECO, modelo 532, de acuerdo al método descrito por la norma ASTM-E-30-47. El método se basa en la valoración yodométrica del SO_2 producido en la combustión de la muestra a analizar, según las ecuaciones:



La combustión de la muestra se realiza, en un horno eléctrico de inducción, con una corriente de oxígeno y la adición de determinados fundentes. El mismo oxígeno arrastra al SO_2 y lo transporta al analizador. La valoración del SO_2 se realiza automáticamente en el analizador, con una célula foto-eléctrica que lleva incorporado el instrumento, mi diendo el cambio de intensidad del color azul de una disolución de -- I_2 y almidón en medio ácido. Cuando la célula foto-eléctrica detecta una variación en la intensidad, debida a la desaparición del I_2 por la presencia de SO_2 , se acciona automáticamente un mecanismo que adiciona KIO_3 , restableciendo el I_2 consumido y, por tanto, la intensidad

inicial de la disolución. A partir del volúmen de KIO_3 consumido se calcula el contenido en azufre de la muestra analizada.

II.3. PREPARACION DE CATALIZADORES

II.3.1. Materiales utilizados

En la preparación de los catalizadores se usaron los siguientes materiales:

- Molibdato amónico $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, PANREAC, cristalizado (99%).
- Nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, RIEDEL (P.A.)
- Nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, RIEDEL (P.A.)
- Nitrato de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, RIEDEL (P.A.)
- Nitrato de potasio KNO_3 , RIEDEL, (P.A.)
- Nitrato de magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, UCB, (P.A.)
- Pentóxido de vanadio V_2O_5 , Carlos ERBA (99%).

Como soporte de los catalizadores se emplearon dos muestras de γ -alúmina de distinta procedencia; una extranjera (Girdler) y otra nacional (Echevarría). En la excepción de una serie en la que se utilizó la alúmina nacional, en todas las demás se empleó la Girdler. -- Por ello, en lo sucesivo siempre que no se exprese la procedencia de la alúmina nos referiremos a la Girdler. Las características de las alúminas citadas son las siguientes:

TABLA II

Características texturales de los soportes usados

Alúmina	Sup. ² específica m ² /g	Vol. ³ poro cm ³ /g	Radio medio de poro, Å
Girdler	188	0,39	97
Echevarría	240	0,65	178

II.3.2. Métodos de preparación

Se describen a continuación cada uno de los métodos empleados para la preparación de los catalizadores.

Método A: Los catalizadores se prepararon por impregnación simultánea de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una disolución acuosa de p-molibdato de amonio y nitrato de cobalto y/o níquel. Las concentraciones en Mo y Co ó Ni de la disolución se ajustó de forma que los catalizadores tuviesen los porcentajes de molibdeno y cobalto y/o níquel deseados. La evaporación del disolvente se llevó a cabo en un rotavapor, a una temperatura de $70\text{-}80^\circ\text{C}$ y a una presión aproximada de 200 mm Hg.

Después de la impregnación del soporte los catalizadores se calentaron a 380°C en corriente de aire, durante 2 1/2 horas, y a continuación se les sometió a un tratamiento a 550°C en atmósfera de aire durante 4 1/2 horas.

Este método se suele denominar co-impregnación.

Método B: Este método corresponde al conocido como doble-impregnación. Las impregnaciones de la alúmina con las disoluciones acuosas de p-molibdato de amonio y nitrato de cobalto y/o níquel se hicieron separadamente en dos etapas, seguidas, cada una de ellas, de la correspondiente descomposición y calcinación en las mismas condiciones empleadas para el método A. Siempre se impregnó primero el molibdeno.

Método C: Es también un método de doble-impregnación. Las variantes de este método respecto al B son el empleo de una disolución amoniacal al 10% y un volumen de ésta igual al volumen total de poros del soporte para la impregnación del molibdeno. Este volumen se determinó en base a la diferencia de peso entre el soporte en condiciones de humedad ambiental y el soporte empapado del solvente.

El resto del tratamiento de calcinación y la posterior impregnación del cobalto, así como la última calcinación, se realizaron en las mismas condiciones que en el método "B".

Método D: Este método es similar al C, excepto en que la solubilización del paramolibdato de amonio se hizo en una solución de peróxido de hidrógeno de 40 volúmenes. Se empleó también un volumen exacto de disolución en la impregnación del molibdeno. La calcinación posterior, la impregnación del segundo componente, así como la última calcinación se hicieron en las mismas condiciones señaladas en los métodos anteriormente descritos.

Método E: Se empleó en la preparación de catalizadores de tres componentes: Mo, Co y un tercero (potasio, vanadio, magnesio ó níquel). La impregnación de cada uno de los componentes se hizo separadamente, -- primero el tercer componente (K,V,Mg y Ni), después el Mo y, por último, el Co. La impregnación del tercer componente y la del Co se realizaron en medio acuoso y exceso de disolvente, mientras que la del Mo, utilizando un volumen exacto de peróxido de hidrógeno.

Después de cada una de las impregnaciones los catalizadores se sometieron a una descomposición y calcinación en las condiciones ya descritas.

Método F: Al igual que el E, se utilizó en la preparación de catalizadores de tres componentes: Mo, Co y un tercero (potasio, hierro ó níquel). En este caso el molibdeno y el cobalto se impregnaron simultáneamente, y el tercer componente después; en ambas impregnaciones se utilizó una disolución acuosa y exceso de disolvente.

Después de cada impregnación los catalizadores se sometieron a una descomposición y calcinación en las mismas condiciones utiliza-

das en los métodos anteriormente descritos.

A continuación se muestra la nomenclatura general adoptada para designar y diferenciar a los catalizadores, de acuerdo con el método de preparación utilizado:

Método	Nomenclatura
A	A-Mo Me (H ₂ O)
B	B-Mo (H ₂ O) -Me (H ₂ O)
C	C-Mo (NH ₄ OH) -Co (H ₂ O)
D	D-Mo (H ₂ O ₂) -Co (H ₂ O)
E	E-X (H ₂ O) -Mo (H ₂ O ₂) -Co (H ₂ O)
F	F-Mo Co (H ₂ O) -X (H ₂ O)

Me=Co y/o Ni

X= K, V, Mg Ni ó Fe

Distintas etapas de impregnación se indican mediante un guión, el disolvente entre paréntesis y el orden de impregnación en el que se han escrito los elementos. Así, por ejemplo, en el método F, la impregnación simultánea de Mo y Co en disolución acuosa se representa por -- MoCo(H₂O), y la posterior impregnación del tercer componente metálico escribiendo un guión seguido de X(H₂O).

II.3.3. Tratamiento de sulfuración

Para transformar los catalizadores, preparados en forma de óxido, a la forma sulfurada, que es la que realmente actúa como catalizador, se les sometió a un proceso de sulfuración, previo a su utilización. Este proceso de sulfuración se realizó en el propio reactor, tratando el catalizador con una mezcla del mismo gasoil a hidrotratar y S₂C (8% en volúmen), a una velocidad espacial (LHSV) de 2.2 vol/h/vol., una relación H₂ (NTP) a gas-oil (líquido) de 408, a 20 Kg/cm² ---

de presión y a una temperatura de 350°C , durante 4 horas.

II.4. DESCRIPCION DE UNA MEDIDA Y FORMA DE PRESENTAR LOS RESULTADOS.

El catalizador (con ó sin dilución) en forma de óxido se colocó en el centro del reactor, entre dos zonas de material de relleno - constituido por gránulos de carborundo. A continuación se procedió a la sulfuración del catalizador, y una vez finalizada ésta, se sustituyó la mezcla de presulfuración por gasoil y se ajustaron las condiciones de trabajo deseadas. Antes de comenzar la toma de muestras, con objeto de que éstas no llevasen restos de la mezcla de presulfuración, ó restos de un experimento previo realizado en condiciones de trabajo distintas, durante dos horas se purgó el sistema a intervalos de --- 30 min. Después, con el sistema en estado estacionario, cada 30 minutos se procedió a la recogida de la muestra acumulada en el separador "e". El número de muestras que se tomaron en cada ensayo fué de 3 ó 4, por lo que la duración del mismo, incluida la etapa para alcanzar la estabilización del sistema, fue aproximadamente de 4 horas.

Antes de analizar el contenido en azúfre de las muestras, con el fin de eliminar el sulfúrico que llevaban disuelto, se les hizo borbotear una corriente de N_2 durante 30 minutos. Dos ó tres análisis del contenido de azúfre se llevaron a cabo de cada una de las muestras. La reproducibilidad de los experimentos y la de los análisis de las muestras fue bastante satisfactoria y las desviaciones fueron -- siempre inferiores al 10%.

Para expresar y comparar la actividad de los catalizadores se ha utilizado el porcentaje de hidrodesulfuración (% HDS) y el valor - de la constante de velocidad de reacción.

El porcentaje de hidrodesulfuración se define como

$$\% \text{ HDS} = \left(\frac{S_o - S}{S_o} \right) \times 100$$

en donde S_o y S corresponden al contenido de azufre del gasoil antes y después de la reacción, respectivamente.

La constante de velocidad de reacción utilizada ha sido la correspondiente a una cinética aparente de segundo orden respecto al -- contenido de azufre. Se comprobó, como veremos después, que los datos se ajustaban satisfactoriamente a ese orden. La constante de velocidad utilizada viene dada por

$$k = \left[\frac{S_o}{S} - 1 \right] \text{ LHSV}$$

II.5. TECNICAS PARA LA CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

En la caracterización de los catalizadores y para la obtención de información sobre las especies formadas, se han utilizado distintas técnicas, que brevemente se mencionan a continuación.

II.5.1. Medida de área específica y porosidad

Las áreas específicas de los catalizadores se determinaron por el método BET, a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno. - Las medidas se realizaron en un aparato clásico de vidrio o bien en un semiautomático Micromeritics, Modelo 2100 D.

El volumen y el radio medio de poro de algunos de los catalizadores se determinaron por el método de penetración de Hg en un porosímetro Carlo Erba, Modelo 65-65-a-70. El cálculo del radio de poro, r , en Å se ha efectuado usando la ecuación de Young-Laplace, a partir de

la ecuación empleada.

$$r = K2 \sigma \cos \theta / p$$

donde σ es la tensión superficial del mecanismo (en dinas/cm), p es la presión aplicada (en Kg/cm²) y θ es el ángulo de mojado del mercurio (140°). La ecuación anterior, teniendo en cuenta las condiciones experimentales aplicadas, se reduce a

$$r = 75.000/p$$

II.5.2. Microscopía electrónica

En el exámen de los catalizadores se ha usado la microscopía electrónica de barrido. El método consiste fundamentalmente, en recoger con un detector adecuado, los electrones secundarios producidos por la irradiación de la superficie con un haz de electrones primarios. El haz generado por un cañón de electrones, provisto de bobinas deflectoras, va barriendo la superficie a examinar.

El aparato empleado fue un microscopio electrónico Joel-ISMOA, del Instituto de Edafología y Biología Vegetal del C.S.I.C.

II.5.3. Espectroscopía infrarroja

En la preparación de muestras para espectroscopía infrarroja se ha seguido la técnica de disco descrita por Hair (28). Para ello se seca el catalizador durante 16 horas a 120°C, se pulveriza finamente en mortero de ágata y se seca de nuevo a la misma temperatura con la finalidad de eliminar la mayor parte del agua adsorbida en la operación de pulverizado. Posteriormente se tamiza y recoge aquella fracción de muestra que tiene un tamaño de partícula $d \leq 40 \mu m$

La etapa siguiente consiste en prensar el catalizador así pulverizado sobre una matriz de acero inoxidable. Para ello, se toma una

cantidad de muestra de 20-25 mg dispersándola de una forma homogénea sobre un disco de aquella; se comienza a hacer una presión muy pequeña al mismo tiempo que se conecta una salida lateral a una línea de vacío primario para eliminar parte del contenido de agua molecular -- del catalizador. De esta forma el prensado es uniforme, aumentando la presión hasta un $- 3 \times 10^3 \text{ kg.cm}^{-2}$, se mantiene esta presión durante 1 minuto, bajando, posteriormente, de una forma gradual hasta que se anula con la presión atmosférica. Realizada esta etapa, se separan lentamente los discos de acero inoxidable recogiendo entre ambos la muestra. En algunas ocasiones se utilizaron sendas láminas de mica blanca, adaptadas a estos discos, cuya finalidad era homogeneizar mejor la preparación y facilitar la separación final del disco de catalizador. Como su superficie es aproximadamente de 1 cm^2 , se puede expresar el espesor de estas láminas por el cociente entre el peso de catalizador prensado y la superficie geométrica final obtenida, esto es, 20 mg.cm^{-2} aproximadamente para cada una de las muestras preparadas.

Una vez que han sido preparadas, y previa su utilización en la célula de infrarrojo, se mantienen en atmósfera seca a temperatura y presión ambientales.

La célula usada para realizar los tratamientos térmicos de los diferentes catalizadores de HDS está construida en vidrio pyrex, con ventanas de NaCl permeables a la radiación IR. La peculiaridad más interesante de esta célula es que los diferentes cierres están exentos de grasa; el superior está constituido por una rótula provista de anillo de vitón y la llave lateral (Young), para acoplarla al sistema de alto vacío, carece también de grasa. El tubo central de la célula lleva un horno de calefacción de 400 watios, poco aislado, de forma que

permite realizar calentamientos y enfriamientos rápidos de la muestra. Este horno es alimentado por un Variac y su temperatura es medida por medio de un termopar de cromel- alumel cuyos extremos están conectados a un milivoltímetro digital de lectura de temperaturas.

La muestra se coloca entre dos láminas de platino con la superficie central perforada y ambas soportadas por una fina cadena de oro, cuyo extremo está sujeto en un pequeño imán que se puede desplazar sobre un tubo lateral horizontal a lo largo de una distancia previamente calculada, de forma que cuando se encuentra en el extremo de este tubo se realiza el tratamiento térmico en el interior del horno, en cambio, cuando este imán se encuentra en el extremo opuesto, el disco de catalizador se sitúa paralelo a las ventanas transparentes y en condiciones de realizar el espectro. Un modelo y más detalles acerca de la misma puede verse en (29).

Cada una de las muestras preparadas, tal como se ha descrito, se coloca entre las dos láminas de platino en el interior de la célula, se efectúan los cierres y se conecta, mediante la llave lateral, al sistema de producción de alto vacío. Un condensador, sumergido en nitrógeno líquido, colocado inmediatamente después de la célula, facilita la difusión térmica desde ésta hacia el sistema de alto vacío.

Previamente a la realización de un espectro IR de cada catalizador se mantiene la muestra durante 4 horas a 500°C y un vacío residual de 10^{-5} mm Hg. Aunque se realizaron los espectros completos: $4000-600\text{ cm}^{-1}$, solamente se presta especial atención a la región $4000 - 3000 - \text{cm}^{-1}$ donde se pueden poner en relieve algunas de las interacciones - fase activa-soporte.

Todos los espectros fueron registrados a temperatura ambiente

en un espectrofotómetro Perkin Elmer 125 de doble rayo y provisto de red de difracción. Conviene reseñar el hecho de que los catalizadores ofrecen una cierta opacidad a la radiación, por lo que se hace necesario atenuar considerablemente el rayo paralelo que no pasa por la muestra, en estas condiciones la transmitancia es pequeña, resultando su escala muy ampliada.

II.5.4. Absorción atómica

Los análisis químicos cuantitativos de los catalizadores se realizaron por absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer 360, utilizando lámparas Intersetron de cátodo hueco como fuente de energía. Las longitudes de onda, anchura de rendija, calidad de la llama, así como sensibilidad y linealidad del método para cada uno de los cationes viene dado en la tabla III.

El ataque de las muestras se hizo usando como disolvente una mezcla de 5 cm³ de H₂SO₄ 1:1 más 5 cm³ de HNO₃ concentrado por cada 0,1 g. de muestra, y cantidades proporcionalmente mayores para pesos de muestras superiores cuando la composición de la muestra lo exigía, a fin de entrar en la zona de trabajo adecuada. La muestra, previamente pesada y pulverizada -paralelamente se hicieron ensayos de secado para referir a muestra seca los porcentajes de cationes finales- se introduce en matraces Pyrex de 100 cm³ aforado y se le añade la mezcla de ácidos. Se calienta en baño de arena a 140°C hasta su disolución, entre media y cuatro horas. Una vez frías las muestras se enrasaron con agua destilada hasta 100 cm³.

Las condiciones de medida dependen, lógicamente, del catión correspondiente y de la posibilidad de interferencias matriciales. Estas se presentan especialmente con el molibdeno y para eliminarlas se

TABLA III

Condiciones utilizadas en las medidas de adsorción atómica

Catión	λ (nm)	Rendija (nm)	Llama	Sensibilidad (ppm)	Rango (ppm)
Mo	313,3	0,7	H ₂ O - Acetileno	0,5	60
Co	240,7	0,2	Aire- Acetileno	0,15	5
Ni	232	0,2	Aire- Acetileno	0,15	5
K	248,3	0,2	Aire- Acetileno	6	5
V	766,5	2,0	Aire- Acetileno	-	-
Mg	285,2	0,7	Aire- Acetileno	0,3	0,5
Fe	318,4	0,7	N ₂ O - Acetileno	7,5	150

empleó el método de adición: a tres alícuotas de la disolución se -- añadió cantidades conocidas y crecientes del catión a medir - es buena práctica emplear agua destilada como aditivo inicial- enrasando -- hasta volúmenes iguales con agua destilada y procurando que las lecturas finales caigan dentro del rango de medida del catión correspondiente. Por aplicación de la ley de Beer y extrapolación se puede conocer la concentración problema. De este modo se elimina el efecto de la matriz, que afectará de la misma forma en todas las medidas.

En el caso de los otros cationes no se necesitó ninguna precaución especial, aunque es conveniente trabajar con patrones que tengan similares pH que las soluciones problemas.

II.5.5. Quimisorción de oxígeno

Las medidas de la superficie específica de los óxidos metálicos por quimisorción selectiva de oxígeno, la superficie específica total BET y los contenidos de agua y grado de reducibilidad de los diferentes catalizadores se realizaron mediante una electro-balanza Cahn R G de registro automático, equipada con un diferenciador gráfico y calibrada para operar con la sensibilidad de 1 microgramo (1 microgramo = 10^{-6} g.)

Las muestras se secaron previamente en el sistema estático de la propia electrobalanza, en vacío primario a 120°C hasta alcanzar - el peso constante. Después se introdujo hidrógeno a presión aproximada de 50 Torr, elevando gradualmente la temperatura hasta 500°C y manteniéndola 16 horas. Posteriormente se desgasificaron durante 4 horas en alto vacío a la misma temperatura, e inmediatamente se enfriaron a la temperatura del nitrógeno líquido mediante un baño de N_2 líquido. Cuando se alcanzó peso constante a -195°C , en vacío dinámico, se in-

introdujo oxígeno en el sistema para realizar los correspondientes experimentos.

La medida de la superficie específica de los óxidos metálicos soportados se realizó por quimisorción selectiva de oxígeno a baja temperatura sobre los catalizadores reducidos. El método ensayado por Bridges y col. (30) en catalizadores de trióxido de cromo soportado sobre alúmina, ha sido revitalizado recientemente por Parekh y Weller (31) y aplicado a catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Consiste esencialmente en la realización de una isoterma de adsorción de oxígeno a -195°C sobre un catalizador reducido, desgasificándolo después durante 1 hora a -78°C para eliminar el oxígeno adsorbido en multicapa. Transcurrido este tiempo, se realiza una segunda isoterma a la temperatura de -195°C sobre el mismo catalizador. Esta segunda isoterma representa la adsorción física de oxígeno, mientras que la primera resulta de la quimisorción y de la adsorción física. Evidentemente, la diferencia entre ambas isotermas determina la cantidad de oxígeno quimisorbido en monocapa.

Además de la temperatura de adsorción de -195°C se ensayó la correspondiente a un baño de acetona-nieve carbónica, -78°C ; sin embargo, la diferencia de oxígeno determinada a esta temperatura, por el procedimiento mencionado anteriormente, es inferior a la obtenida para la temperatura de -195°C . Ello puede ser debido probablemente a que no se alcanza la monocapa de oxígeno quimisorbido a la temperatura de -78°C . Esta ha sido la razón por la que los experimentos están referidos exclusivamente a la temperatura de -195°C .

La muestra se desgasifica después de la segunda isoterma y se mantiene durante 16 horas a 400°C en atmósfera de hidrógeno a presión

baja (≈ 50 Torr.). Nuevamente se desgasifica a la misma temperatura durante 4 horas en alto vacío, se enfría y se determina la superficie específica total por el método clásico de BET, utilizando nitrógeno - como adsorbato.

II.5.6. Difractometría por rayos X.

El análisis por difracción de rayos X se ha hecho por el método de polvo en un difractómetro Philips PW 1130-10 de 40 KW. La radiación empleada ha sido la correspondiente a la línea K de anticátodos de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) o Co ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Los filtros usados fueron de Ni y Fe, respectivamente, y el intervalo 2θ de barrido de 2 a 70 grados.

El anticátodo utilizado fue, generalmente, el de Cu, pero cuando el catalizador contenía Fe se usó el de Co.

II.5.7. Espectroscopía Laser Raman.

Los espectros se hicieron en un espectrómetro Jawell 25-300 con doble monocromador, con distancia focal de 1 metro. La detección se hizo por recuento de fotones, con fotomultiplicador ITT, modelo F W 130, refrigerado termoeléctricamente. El laser utilizado fue de Ar^+ , Coherent Radiation, modelo 52-B de 3 watios.

Las muestras en forma de polvo se colocaron en un portamuestras rotatorio que giraba a 50-60 rpm para evitar efectos de calentamiento de las muestras inducidos por el laser.

II.5.8. Solubilización en solución amoniacal.

La solubilización en amoníaco al 3% fue utilizada, entre otros, por Giordano y col. (32) para determinar en catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - la fracción de molibdeno que permanece unido al soporte después - del citado tratamiento de extracción con amoníaco.

La solubilización se llevó a cabo tratando durante 48 horas un gramo de catalizador con 100 cm^3 (o cantidades proporcionales) de una solución amoniacal al 3%, a temperatura ambiente. El porcentaje de molibdeno, cobalto o níquel extraído se determinó por análisis por absorción atómica de la solución sobrenadante.

II.5.9. Propiedades magnéticas.

La susceptibilidad magnética fue determinada por el método de Faraday. Las muestras en forma de polvo fueron pastilladas y puestas en un tubo de cuarzo cilíndrico de 4 mm. ϕ por 8 mm. de alto. El tubo fue suspendido en el campo magnético de un electroimán Bruker B-M6 - por un fino filamento de cuarzo unido al brazo de una electrobalanza Sartorius 4411. La fuerza aplicada sobre las muestras de unos 100 mg. aproximadamente - fue del orden de 10^3 mg. , dependiendo del campo magnético aplicado. Para una endadura de unos 3 cm entre las piezas polarizadas, $H \frac{dH}{dx} = 21.54$ y $12.21 \text{ Kgauss}^2/\text{cm}$ para 30 y 20 amp., respectivamente. Para la eliminación de las impurezas ferromagnéticas, la susceptibilidad magnética (χ) se determinó de la representación gráfica de χ frente a H^{-1} por extrapolación a H infinito.

La susceptibilidad magnética del ión metálico χ'_M se obtiene restando a la susceptibilidad magnética molar χ_M la de los ligandos, D.

$$\chi'_M = \chi_M - D$$

esta corrección diamagnética se ha efectuado tomando los siguientes valores (33), en $\text{erg oersted}^{-2} \text{ mol}^{-1}$:

Mo^{+6}	-7×10^{-6}
Al^{+3}	-2×10^{-6}
$\text{O}^{=}$	12×10^{-6}

El momento magnético efectivo viene dado entonces por:

$$\mu_{ef} = 2.83 \sqrt{\chi_M T} \text{ magnetones Bohr (M B)}$$

siendo T la temperatura absoluta a la que se ha efectuado la medida - (293°C).

Según la ley de Curie la susceptibilidad de la mayor parte de las sustancias paramagnéticas es inversamente proporcional a la temperatura; así que $\chi' = C_M T^{-1}$, donde C_M es una constante para cada sustancia; por ello a veces se escribe la ecuación en la forma:

$$\mu_{ef.} = 2.83 \sqrt{C_M} \text{ MB}$$

siendo C_M la constante de Curie.

II:5.10. Espectroscopía de reflectancia difusa.

Los espectros se efectuaron en un espectrofotómetro Beckman DU, equipado con accesorios para reflectancia difusa. En una de las celdas se introdujo la referencia γ - Al_2O_3 Girdler, y en la otra la muestra.

II.5.11. Medidas de acidez por adsorción de amoníaco.

El método de medida de acidez por adsorción de amoníaco no es válido como medida absoluta de acidez; hay importantes limitaciones, tanto desde el punto de vista del adsorbato como del adsorbente, no obstante puede emplearse satisfactoriamente como método comparativo - trabajando en las mismas condiciones (34).

Establecido esto, se puede decir que el método consiste en exponer una muestra del sólido a medir, previamente desgasificada, a la acción del amoníaco a una presión, temperatura y tiempo adecuado. Posteriormente se va midiendo la variación de la cantidad retenida con el aumento de la temperatura. Refiriendo los resultados obtenidos a

miliequivalentes de amoniaco adsorbidos por unidad (de peso ó area) - de catalizador, se puede tener una idea del número total, tipo y variación de centros ácidos del sólido.

Las medidas se realizaron en un aparato volumétrico convencional de vidrio Pyrex, susceptible de alcanzar presiones de 10^{-5} - 10^{-6} Torr y temperaturas de hasta 500°C mediante un horno regulador Plastro-matic con $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ de variación.

La muestra se desgasifica a 350°C media hora, a presión de -- 10^{-5} - 10^{-6} Torr. La adsorción de amoniaco se realiza a una temperatura de 100°C , presión de 40 Torr y durante dos horas. Tras la adsorción (suma de quimi-y fisisorción) la muestra es expuesta a vacío estático de 10^{-6} Torr a fin de separar la cantidad quimisorbida durante dos horas. Posteriormente se aumenta paulatinamente la temperatura de 50 en 50°C y se anota la cantidad retenida tras dos horas de mantenimiento a cada temperatura y en las condiciones de vacío señaladas.

III. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA

III. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA

III.1. ESTUDIOS PREVIOS

Una serie de experimentos previos se realizaron con el propósito de seleccionar las condiciones óptimas de trabajo en las que se han llevado a cabo las medidas de actividad objeto de la presente Memoria. Se han estudiado, por una parte, la influencia de las principales variables de operación (temperatura de reacción, presión total y flujo de hidrógeno) sobre la actividad de un catalizador de Co-Mo y, por otra parte, los efectos del tamaño de partícula y longitud del lecho catalítico en los fenómenos de transferencia de materia.

En estos ensayos se utilizaron los catalizadores que se muestran en la tabla IV, los cuales fueron preparados por co-impregnación (método A).

TABLA IV

Catalizadores usados en los estudios previos

Catalizador Nº	%, (100 g Al_2O_3)		Tamaño mm.	S_{BET} m^2/g	Vg. cm^3/g	$R_p^{(1)}$ medio \AA
	CoO	MoO ₃				
A-1	3,0	10	4x4	193	0,39	40
A-2	"	"	2,25-1,19	164	0,32	39
A-3	"	"	1,19-0,84	170	0,33	39
A-4	"	"	0,84-0,50	178	0,35	39

(1) Entre 10 y 153 \AA

(2) Pastillas cilíndricas

III.1.1. Efecto de la temperatura, presión y flujo de H_2

Los resultados de actividad catalítica obtenidos con el catalizador A-1 en función de la temperatura de reacción, presión y flujo de hidrógeno se muestran en la tabla V. Estos resultados se representan en la figura 3. Se puede observar que la reproducibilidad de los experimentos realizados con cargas distintas de un mismo catalizador no es satisfactoria. Esta dispersión es atribuida a la mala reproducibilidad del empaquetamiento de las pastillas del catalizador, que, como se verá después, influye notablemente sobre la actividad catalítica. Se observa, por otra parte, que en los intervalos de variables estudiados, el flujo de H_2 no influye prácticamente nada sobre la actividad desulfurante, por el contrario, la temperatura de reacción tiene un marcado efecto, y la presión de trabajo, sin embargo, un efecto ligero. Una tendencia semejante, en la variación de la actividad desulfurante con las variables citadas, también ha sido señalada en la hidrodesulfuración de un residuo de Khafijá (35).

Dado que en las condiciones anteriormente ensayadas la conversión de hidrodesulfuración no cambia apreciablemente al variarse la relación H_2 /gasoil o la presión de trabajo en los intervalos estudiados, se decidió que en los experimentos posteriores estas variables se mantuvieran constantes.

III.1.2. Efecto del tamaño del catalizador y longitud del lecho catalítico

Con objeto de seleccionar las condiciones en las que el proceso de hidrodesulfuración no estuviese controlado por fenómenos de transferencia de materia o similares, se realizaron una serie de experimentos para estudiar los efectos del tamaño del catalizador y longitud del --

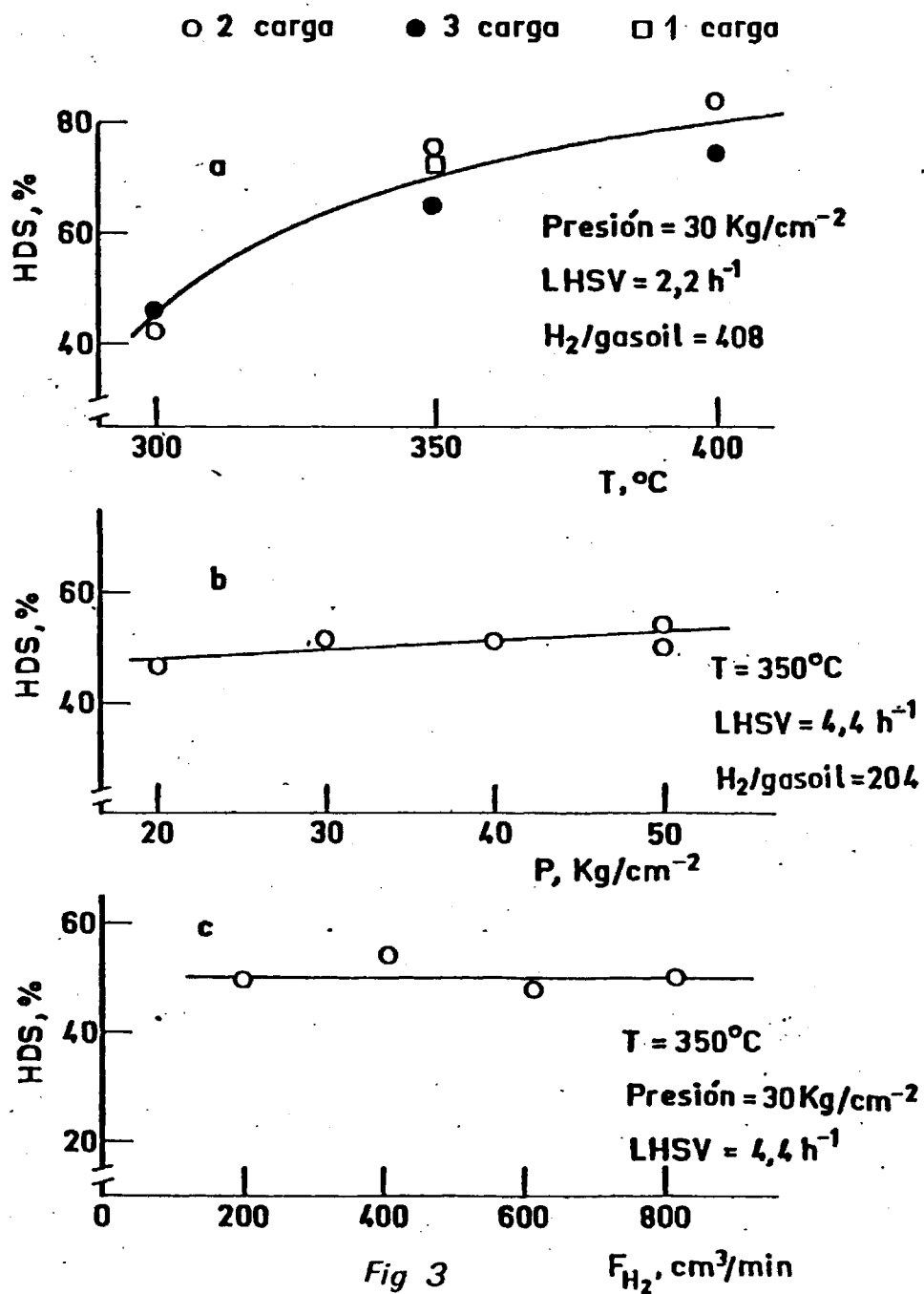


Fig 3

TABLA VEfecto de la temperatura, presión y flujo de H₂Volumen de catalizador : 27,5 cm³

Catalizador sin diluir

Longitud del lecho catalítico : 5 cm

T °C	P Kg./cm ²	LHSV h ⁻¹	GHSV h ⁻¹	H ₂ /gasoil v/v	Carga	HDS %
350	30	2.2	900	408	1 ^a	73
"	"	4.4	"	204	"	52
"	"	6.6	"	136	"	42
"	"	4.4	450	102	"	49
"	"	"	1350	408	"	48
"	"	"	1800	204	"	50
"	50	"	900	"	"	54
"	40	"	"	"	"	51
"	20	"	"	"	"	47
300	30	2,2	"	408	2 ^a	43
"	"	"	"	"	3 ^a	46
350	"	"	"	"	2 ^a	76
"	"	"	"	"	3 ^a	65
400	"	"	"	"	2 ^a	84
"	"	"	"	"	3 ^a	75

lecho catalítico. En la tabla VI se muestran los valores de actividad de los cuatro catalizadores usados en estas medidas, a tres temperaturas de reacción. Los valores dados en esta tabla se han representado en la figura 4. En ella se observa claramente un aumento de la actividad aparente a medida que el tamaño del catalizador disminuye, con tendencia a mantenerse constante. Para valores inferiores a 1 mm no parece muy probable que la reacción esté controlada por difusión intraparticular.

El efecto del flujo de alimentación, ó también de la longitud del lecho catalítico a velocidad espacial constante, sobre el grado de hidrodesulfuración a varias temperaturas y distintos tamaños de catalizador se muestra en las figuras 5 y 6. Los valores representados se han tomado de la tabla VII. Se observa que al aumentar la longitud del lecho catalítico en un factor aproximadamente tres: a 350 y 400°C no se aprecia variación de la conversión, sin embargo a 300°C ésta se incrementa alrededor de un 25% para el tamaño de catalizador 2,25-1,19 mm y de un 10% para el de tamaño 0,84-1,19 mm. Estos resultados indican, de acuerdo con los criterios dados en la bibliografía (36,37) para este tipo de reactor, que a temperaturas superiores a los 350°C y en las condiciones ensayadas los fenómenos de dispersión axial, mojado del catalizador y retención de líquidos no son importantes en estos experimentos. A 300°C y temperaturas inferiores la conversión es dependiente de la longitud del lecho catalítico, lo que indica que a estas temperaturas el funcionamiento del reactor se aparta del régimen de flujo pistón. - Una mayor viscosidad de la alimentación y una menor relación de fase vapor a fase líquida, al disminuir la temperatura de reacción, parecen ser, muy probablemente, las razones por las que a temperaturas inferiores

TABLA VI**Efecto del tamaño del catalizador**

Volumen del catalizador : $27,3 \text{ cm}^3$

Catalizador sin diluir

Longitud del lecho catalítico : 5 cm

Presión: 30 Kg/cm^2 LHSV: 22 h^{-1} GHSV: 900 h^{-1}

Catalizador		% HDS			Ea Kcal/mol
Nº	Carga	300°C	350°C	375°C	
A-1	1 ^a	-	73	-	~ 14
	2 ^a	43	76	84	
	3 ^a	46	65	75	
A-2	1 ^a	57	88	96	~ 20
	1 ^a	61	-	97	
	2 ^a	61	88	-	
A-3	-	69	93	99	$29,8^{+0,8}$
A-4	-	68	96	99	$31,9^{+1,4}$

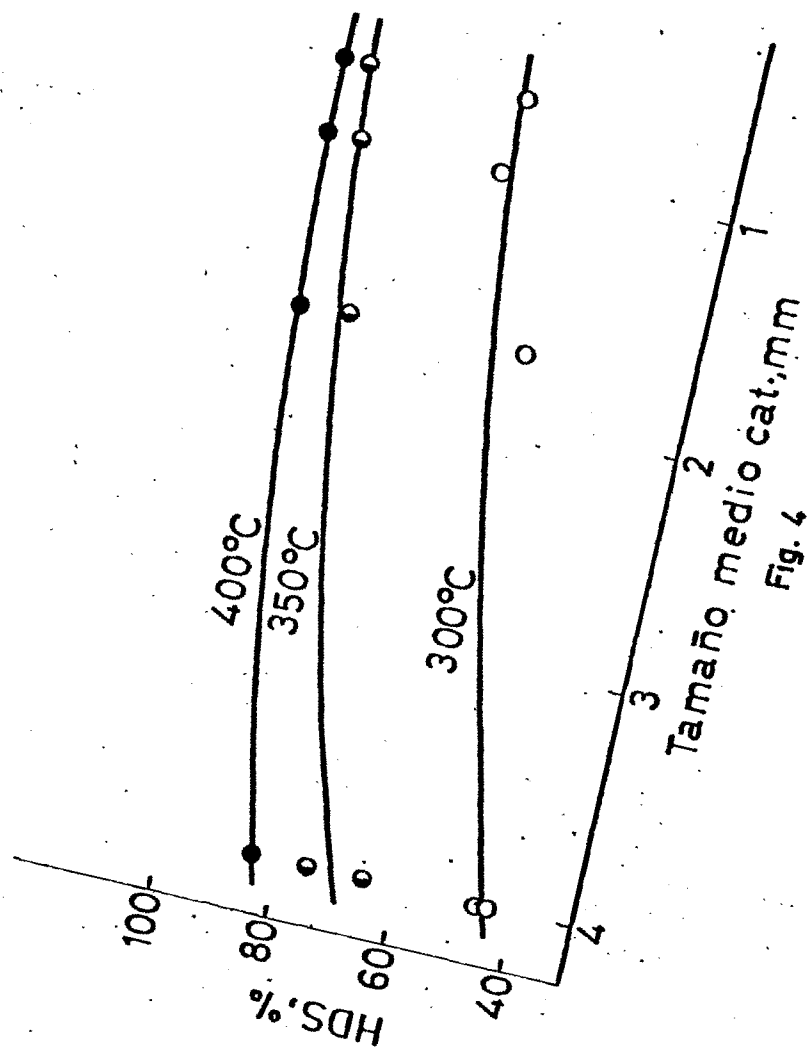


Fig. 4

TABLA VII

Efecto de la longitud del lecho catalítico

Catalizador sin diluir

Presión: 30 kg./cm²LHSV: 2,2 h⁻¹GHSV: 900 h⁻¹

Catalizador Nº	L cm	% HDS		
		300°C	350°C	375°C
A-2	5	57	88	96
"	5	61	88	97
"	5	61	-	-
"	10	68	89	96
"	10	68	-	-
"	12,5	74	88	97
A-3	4	69	95	-
"	5	69	93	-
"	10	73	96	-
"	12,5	76	95	99

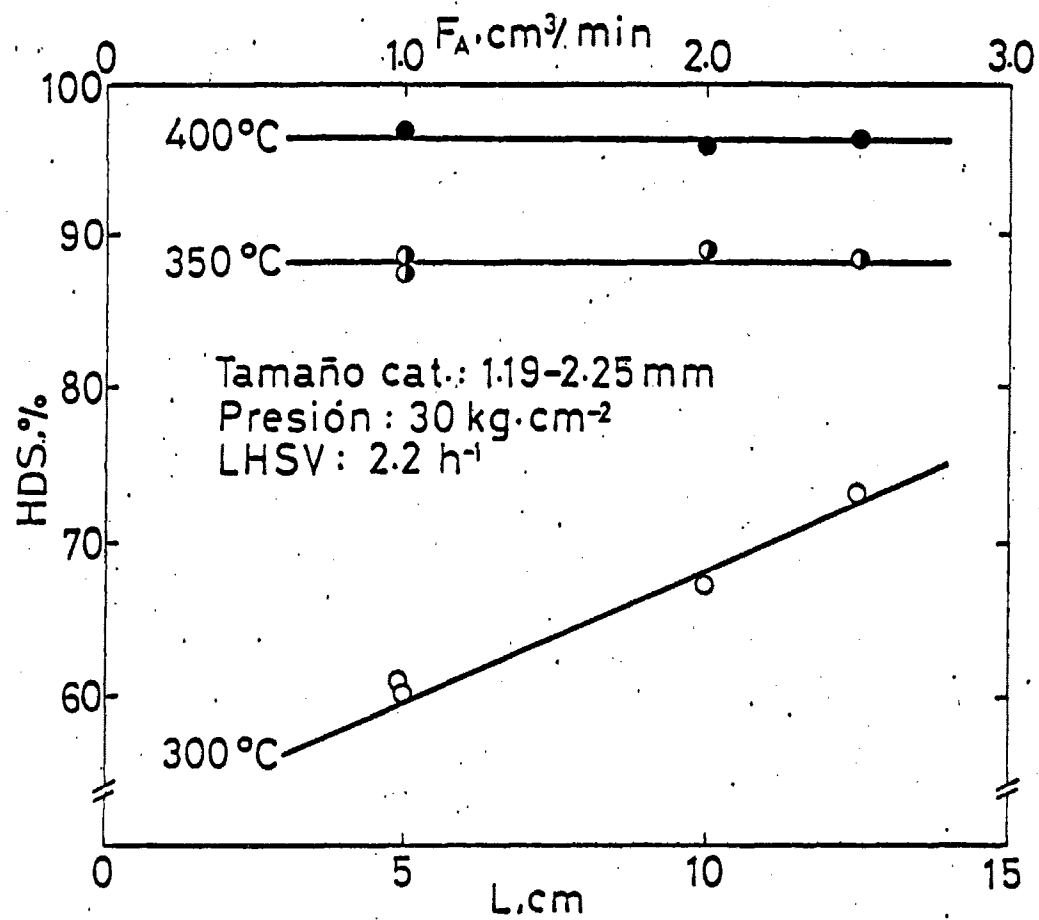


Fig. 5

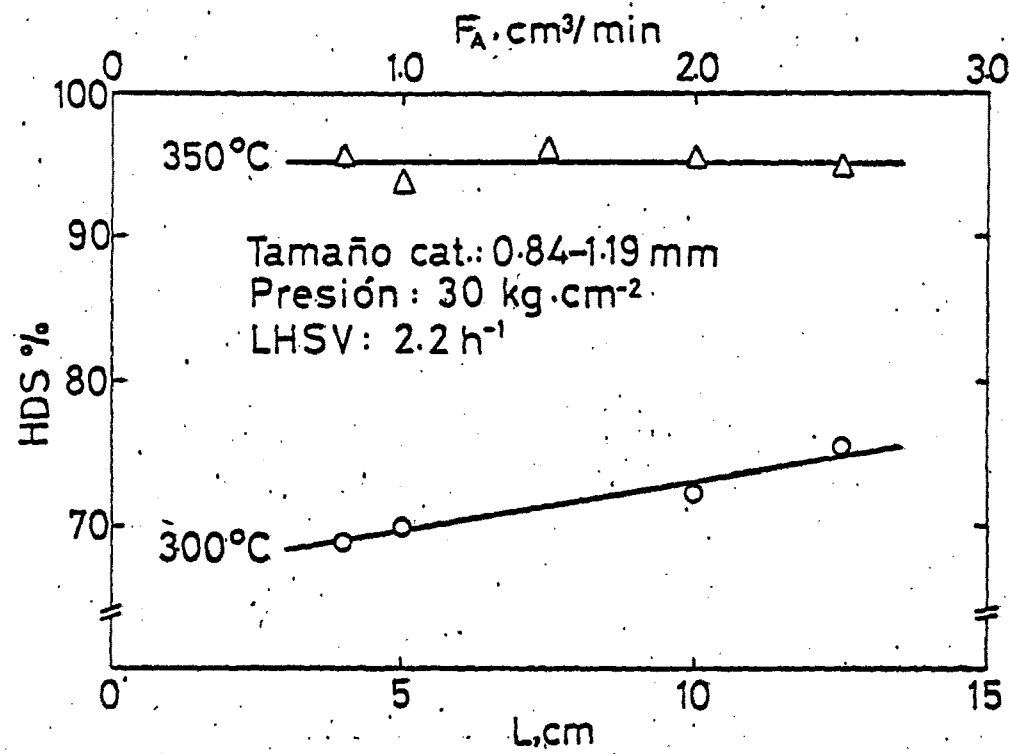


Fig. 6

res a 300°C son notables los fenómenos de dispersión axial, mojado del catalizador y retención de líquidos (37). Como estos efectos también son fuertemente dependientes del tamaño del catalizador (38), ello nos explica que la pendiente de la recta obtenida a 300°C con el catalizador A-3 sea menor que la correspondiente al catalizador A-2.

Se realizaron también algunos experimentos adicionales diluyendo el catalizador con partículas de carborundo, de tamaño semejante al del catalizador. En la tabla VIII se muestran algunos de los datos obtenidos a 300 y 350°C . Es evidente, de los datos de dicha tabla, que la dilución del catalizador aumenta la actividad aparente, pues cuando se utilizó un volumen de catalizador de $27,3\text{ cm}^3$, mezclado con igual volumen de diluyente, se obtuvo una conversión igual o superior, según la temperatura, que al utilizar el doble de volumen de catalizador sin diluir. Resultados semejantes a estos, en los que se muestra que la utilización del catalizador diluido disminuye los efectos del tamaño del catalizador, han sido publicados por Mears (36) y De Bruijn (39).

TABLA VIII

Efecto de la dilución del catalizador A-3

Long. del lecho, cm	Vol. cat. cm^3	Flujo gasoil cm^3/min	LHSV h^{-1}	% HDS	
				300°C	350°C
5	27,3	1,0	2,2	69	93
10	54,6	2,0	2,2	73	96
10	27,3 (x)	1,0	2,2	77	96

(x) Diluido con igual volumen de carborundo

III.1.3. Condiciones de trabajo seleccionadas

De los estudios anteriormente expuestos se seleccionaron, como condiciones óptimas de operación para las medidas de actividad a llevar a cabo con otras series de catalizadores, las siguientes condiciones:

Intervalo de temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$):	300-400
Flujo de hidrógeno ($\text{cm}^3/\text{minNTP}$):	816
Flujo de Gasoil (cm^3/min):	2.0
Presión de Trabajo (kg/cm^2):	30
Volumen de catalizador (cm^3):	13,65
Volumen de diluyente (cm^3):	40,95
Longitud del lecho catalítico (cm):	10
Velocidad espacial LHSV (h^{-1}):	88
Velocidad espacial GHSV (h^{-1}):	3600
Tamaño del catalizador (mm):	084-1.19

Estas condiciones han sido las generalmente empleadas en las medidas que se exponen en los siguientes capítulos. En aquellos casos en los que se ha cambiado alguna de estas variables se señala la modificación introducida.

En estas condiciones se han estimado los números de Reynold y de Peclet correspondientes al catalizador de tamaño de partícula 0,84-1,19 mm. El número de Reynold (37,38) se define por la ecuación:

$$Re_L = \frac{L \times LHSV \times d_s}{\nu}$$

en donde L es la longitud del lecho catalítico (cm), d_s es el diámetro equivalente de partícula esférica (cm), ν es la viscosidad cinemática

($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) y LHSV es la velocidad espacial del líquido, en horas -----
 $\text{cm}^3 / (\text{hr}) / (\text{cm}^3 \text{ catalizador})$. El número de Peclet se calculó por la
 ecuación de Hochman y Effron (40):

$$\text{Pe}_d = 0.042 \text{ Re}_L^{0.50}$$

Para la estimación del número de Reynold fué necesario extrapolar el valor aproximado de la viscosidad en el rango de temperaturas -
 empleado. Para ello se recurrió a la figura dada por K.M. Matson y col.
 (41), que ha sido calculada en base a la ecuación empírica adoptada --
 por las normas ASTM y empleada ampliamente en la industria del petró--
 leo:

$$\text{Log} (\text{Log } \nu + 1.7) = a \log (t + 100) + b$$

que representa la influencia de la temperatura ($t^\circ \text{F}$) en la viscosidad
 cinemática (ν), y en donde la pendiente "a" y la ordenada en el origen
 "b" dependen de las características de la fracción de petróleo.

La influencia de la presión en la viscosidad cinemática se con-
 sideró despreciable, pues, de acuerdo con los criterios dados por Reid
 (42), en un rango de presiones moderadas la viscosidad prácticamente no
 varía.

Los valores así calculados se muestran en la Tabla IX.

Estos valores son claramente superiores a los dados por Yatish
 T. Shah (38), calculados utilizando el mismo procedimiento usado por -
 nosotros. Aún cuando los valores determinados por Shah son inferiores
 a los que según los criterios de Mears (36) son necesarios para que -
 los fenómenos de dispersión axial, mojado del catalizador y retención

de líquidos no sean importantes, Shah mostró que dichos fenómenos no son importantes en las condiciones experimentales usadas por él. Así pues, los números de Reynold y Peclet estimados para las condiciones experimentales usadas por nosotros vienen a corroborar que los fenómenos anteriormente dichos no son importantes, en las condiciones en las que se determina la actividad catalítica en los capítulos siguientes.

TABLA IX

Estimación del número de Reynold y Peclet

LHSV: $8,8 \text{ h}^{-1}$

Longitud del lecho catalítico: 10 cm

Diámetro de la partícula: 0,84 - 1,19 mm

Viscosidad cinemática a 40°C (104°F) = 3,624 c. stokes

$T^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{F}$	ν (c. stokes)	ν ($\text{cm}^3 \text{ hr}^{-1}$)	Re_L	$\text{P}_{ed.}$
325	617	0,27	9.7	091	0.040
350	662	0,22	7.9	1.1	0.044
375	707	0,14	6.8	1.3	0.049

III.1.4 Estudio Cinético

Con el propósito de conocer el orden de reacción aparente respecto al azufre, de modo que se pudiese expresar la actividad como una constante de velocidad, así como también para calcular la energía de activación aparente, se hizo un breve estudio cinético cuyos resulta--

dos se indican a continuación. En el estudio se emplearon los catalizadores que se muestran en la tabla X. Las medidas se han realizado a una temperatura de 350°C , una presión de 30 kg/cm^2 , una relación H_2/gasoil V/V de 402 y diversas velocidades espaciales.

Siguiendo lo señalado en la bibliografía se ha supuesto que los resultados podrían obedecer a cinéticas de primero o segundo orden con respecto al contenido de azufre. Los parámetros (So-S/S) y $\ln \text{So/S}$, características de una cinética de segundo y primer orden, respectivamente, se calcularon para cada valor de LHSV estudiado y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XI. En las figuras 7 y 8 se observa que la linealidad de (So-S/S) o $\ln \text{So/S}$ frente a $(\text{LHSV})^{-1}$, según se trate de segundo o primer orden, respectivamente, sólo se cumple en

TABLA X

Composición y características texturales de los catalizadores empleados en el estudio cinético.

Catalizador Nº	% (100g. Al_2O_3)		S_{BET} m^2/g
	MoO_3	CoO	
A-5	7,5	2,8	166
A-6	10,5	2,9	158
A-7	9,3	2,0	-
A-8	8,7	4,8	170
A-9	8,5	3,8	-

Longitud del lecho catalítico diluido: 1:1 ; 10 cm.

Temperatura de reacción: 350°C

Presión de trabajo: 30 kg/cm²

	A - 5		A - 6		A - 7		A - 8		A - 9	
LHSV h ⁻¹	$\frac{SO}{S} - 1$	$\ln \frac{SO}{S}$	$\frac{SO}{S} - 1$	$\ln \frac{SO}{S}$	$\frac{SO}{S} - 1$	$\ln \frac{SO}{S}$	$\frac{SO}{S} - 1$	$\ln \frac{SO}{S}$	$\frac{SO}{S} - 1$	$\ln \frac{SO}{S}$
2.2	9.91	2.39	19.0	3.00	16.1	2.84	23.0	3.18	29.0	3.40
3.3	6.50	2.01	12.3	2.59	-	-	-	-	-	-
4.4	4.72	1.74	9.9	2.38	8.23	2.22	12.3	2.59	14.0	2.71
5.5	-	-	7.6	2.15	-	-	-	-	-	-
5.85	4.0	1.61	-	-	-	-	-	-	-	-
6.6	-	-	6.5	2.01	-	-	-	-	-	-
7.7	3.0	1.39	-	-	-	-	-	-	-	-
8.8	2.53 ^a	1.26 ^a	5.0 ^b	1.79 ^b	4.45 ^b	1.70 ^b	4.22 ^b	1.65 ^b	7.00 ^b	2.08 ^b
10.1	2.64 ^a	1.29 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-
11.9	2.00 ^a	1.10 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-
13.2	-	-	3.4 ^b	1.49 ^b	2.65 ^b	1.29 ^b	3.62 ^b	1.53 ^b	5.00 ^b	1.79 ^b
17.6	-	-	2.5 ^b	1.26 ^b	1.94 ^b	1.08 ^b	2.87 ^b	1.35 ^b	3.60 ^b	1.53 ^b

(a) diluido 1:7 (b) diluido 1:3

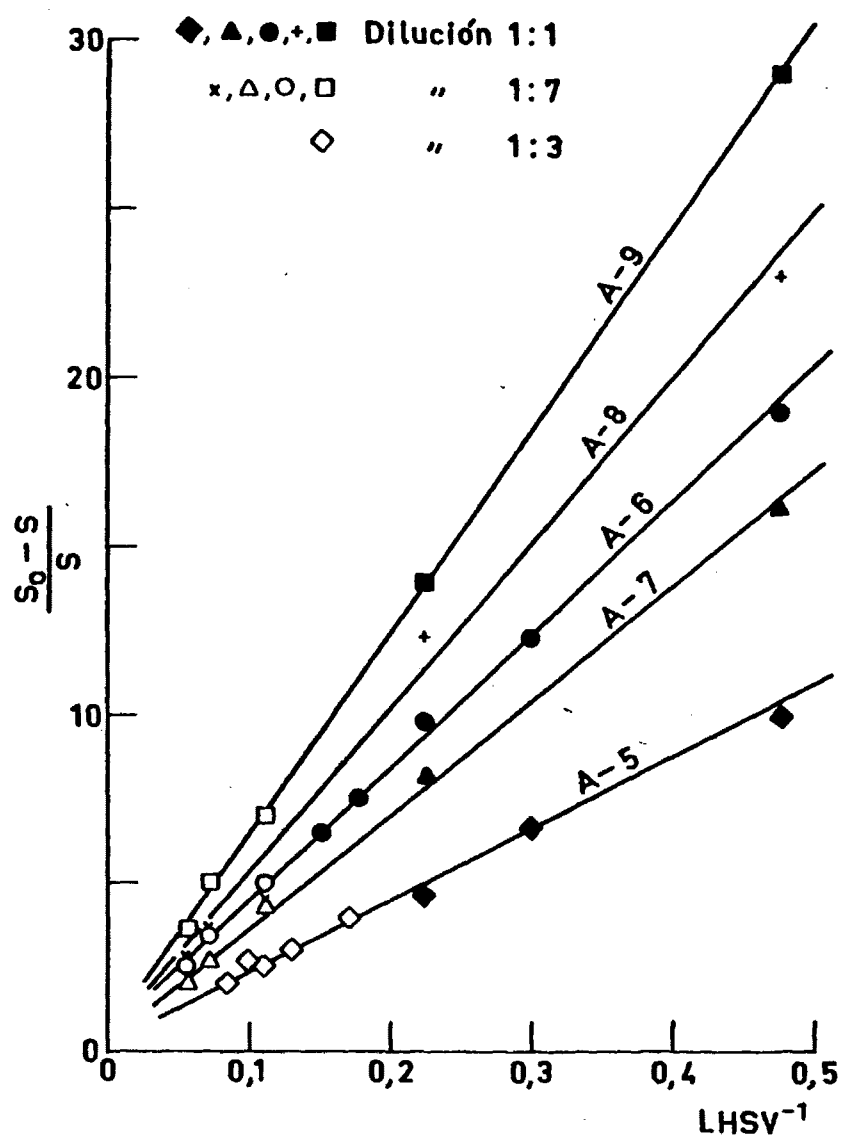


Fig. 7

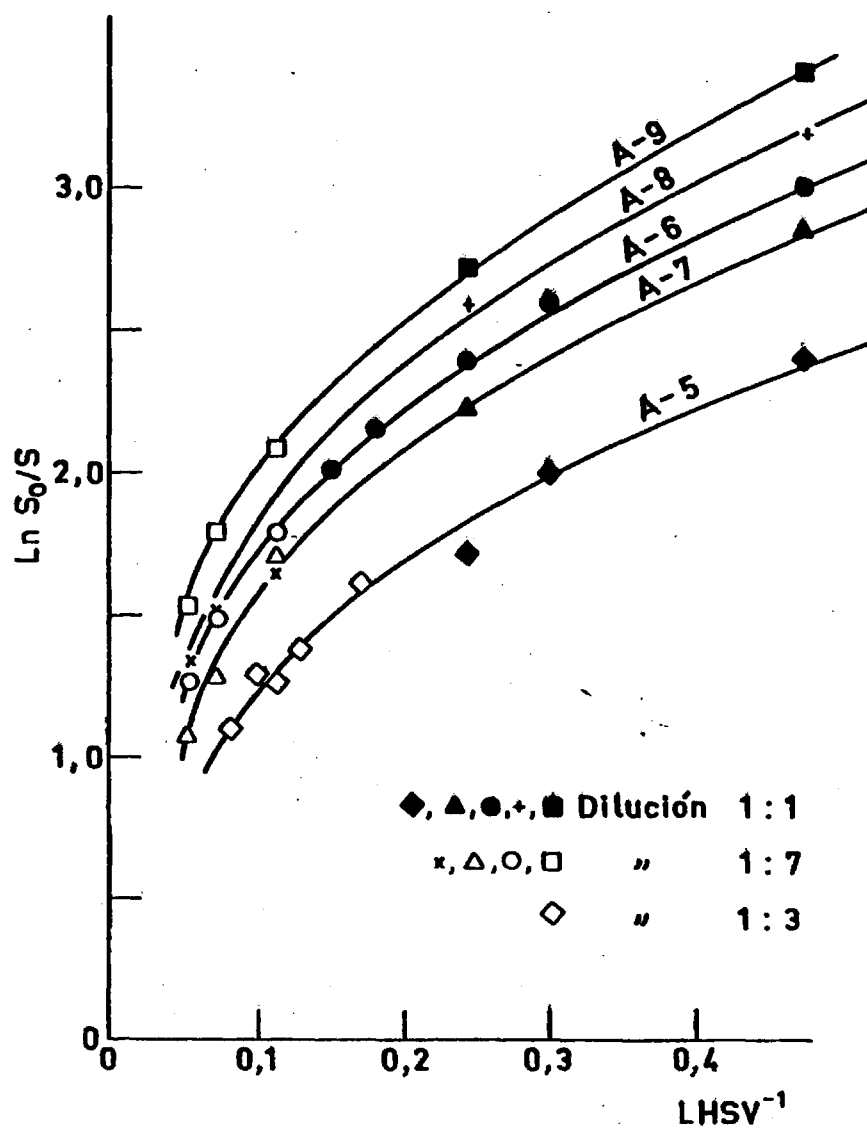


Fig. 8

el primer caso, indicando, pues, que los datos se ajustan mejor a una cinética de segundo orden. En todos los catalizadores los ajustes a una cinética de 2º orden son satisfactorios. Resultados similares se han encontrado estudiando fracciones medias y pesadas del petróleo -- (35,39,43-46). Este comportamiento cinético aparente de 2º orden, en contraposición al 1^{er} orden que suele encontrarse con compuestos puros, se ha explicado como el resultado de superposición de varias reacciones de 1^{er} orden, correspondiente a multitud de compuestos sulfurados, con distinta velocidad de desulfuración, presentes en las fracciones petrolíferas (44).

Considerando, pues, que los resultados se ajustan a una cinética aparente de segundo orden, se han calculado, para el intervalo --- 300-400°C, las energías de activación aparentes de los catalizadores empleados en los ensayos previos; los valores obtenidos se dan en la tabla VI.

Los bajos valores obtenidos con los dos primeros catalizadores, principalmente el A-1, indican que en estos casos la reacción está, -- muy probablemente, controlada por difusión, corroborando lo que se deduce de la figura 5. Sin embargo, los valores correspondientes a los otros catalizadores sugieren que con esos tamaños de catalizador la difusión no es apreciable y que el paso controlante de la reacción debe corresponder a la reacción de superficie. Estos valores están dentro del intervalo de 27-33 Kcal/mol que se encuentran en la bibliografía para alimentaciones semejantes (35,44-47).

III.2. CATALIZADORES BICOMPONENTES

En este capítulo se exponen los resultados correspondientes a catalizadores de molibdeno promovidos por níquel o cobalto, preparados por diferentes métodos de impregnación.

Al objeto de sistematizar la exposición, en la primera parte se presentan los resultados de los catalizadores de Ni-Mo, en la segunda las de Co-Mo y, finalmente, se comparan ambos promotores.

III.2.1. Catalizadores de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

En general sobre este tipo de catalizadores hay relativamente pocos datos en la literatura. Por ello, se consideró interesante estudiar la variación de la actividad catalítica en función del soporte, contenido metálico y método de preparación.

III.2.1.1. Influencia del soporte

La importancia del soporte en catalizadores de hidrodesulfuración es un hecho plenamente aceptado, siendo γ -Al₂O₃ el soporte habitualmente señalado como el más conveniente. Sin embargo la influencia de las características textuales de γ -Al₂O₃ en la actividad catalítica de catalizadores de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ es aún un aspecto por establecer.

En este apartado se presentan algunos resultados que ponen de manifiesto el efecto de las características del soporte sobre la actividad catalítica. Los ensayos realizados nos han permitido, también, elegir la γ -Al₂O₃ más adecuada para preparar los catalizadores estudiados en los capítulos siguientes. Las características de las dos alúminas empleadas se dan en la Tabla II.

Los catalizadores utilizados para este estudio se prepararon por doble impregnación (método B) y su composición se presenta en la tabla XII. Los valores de actividad expresados como constante de velocidad -

TABLA XII

Influencia de las características textuales del soporte en la actividad de catalizadores de B-Mo (H₂O) - Ni (H₂O) / γ -Al₂O₃

Catal.	Al ₂ O ₃	% (100g. Al ₂ O ₃)			Area m ² /g	k, h ⁻¹			Ln A	Ea Kcal/mol
		MoO ₃	NiO	Ni/Mo		325°C	350°C	375°C		
A-10	Girdler	8.2	0	0		1.53	2,52 [±] 0.1	3.63	11.6 [±] 0.6	13.3 [±] 0.8
B-1	"	8.4	1.7	0.39		8.5	17.0	34.9	20.4 [±] 0.9	21.7 [±] 1.2
B-2	"	8.5	2.9	0.66		14.6	31.8	72.4	23.3 [±] 1.3	24.5 [±] 1.6
B-3	"	8.5	3.6	0.81		16.3	33.4	76.3	22.7 [±] 1.9	23.8 [±] 2.3
B-4	"	8.6	4.7	1.05		14.6	31.8	72.4	23.3 [±] 1.3	24.5 [±] 1.6
B-5	"	8.9	7.8	1.68		11.5	26.4	58.3	23.5 [±] 3.9	25.0 [±] 4.8
B-6	Echevarría	8.2	1.5	0.35		3.3	6.1	12.2	17.9 [±] 1.7	19.9 [±] 2.5
B-7	"	8.5	2.7	0.61		3.9	8.6	17.0	20.4 [±] 0.5	22.6 [±] 0.6
B-8	"	8.4	4.8	1.10	211	4.4	9.1	18.1	19.8 [±] 0.4	21.8 [±] 0.2
B-9	"	8.8	7.9	1.73	198	3.3	6.3	13.2	19.1 [±] 1.6	21.3 [±] 2.0

de orden dos se resumen también en la tabla XII.

Con objeto de hacer comparables los resultados anteriores, dado que las alúminas tienen diferente densidad y área específica, en la figura 9 se ha representado la constante de reacción corregida, k^* , correspondiente a la constante de reacción de segundo orden por gramo de MoO_3 por m^2 de alúmina.

A continuación se muestra como se ha calculado el valor de k tomando como ejemplo el valor a 375° de los catalizadores B-3 y B-8; el contenido de molibdeno de todos los catalizadores es $8,50 \pm 0,40 \text{ g. de } \text{MoO}_3$ por 100 g. de Al_2O_3 ó lo que es igual $7,78 \pm 0,36 \text{ g. de } \text{MoO}_3$ por 100 g de catalizador.

La carga de $13,65 \text{ cm}^3$ de catalizador utilizado en las medidas equivale a $6,04 \pm 0,25 \text{ g}$ en los catalizadores preparados utilizando la alúmina de Echevarría y a $13,12 \pm 0,85 \text{ g.}$ al emplear la alúmina Girdler.

En $6,04 \pm 0,25 \text{ g.}$ de catalizador hay, entonces, $0,47 \pm 0,02 \text{ g}$ de MoO_3 y en $13,12 \text{ g}$ hay $1,02 \pm 0,07 \text{ g. de } \text{MoO}_3$.

La constante de velocidad corregida tal como la hemos definido, viene dada por la relación:

$$k^* = k \quad /(\text{g } \text{MoO}_3) / (\text{Area del soporte})$$

En consecuencia los valores de k para los citados catalizadores son:

$$k_{B-3}^* = 76,3 / (1,02) / (188) = 14,1 \times 10^3$$

$$k_{B-2}^* = 18,1 / (0,47) / (240) = 9,24 \times 10^3$$

Este procedimiento se ha utilizado para calcular los valores de las constantes de velocidad corregidas representadas en la figura 9.

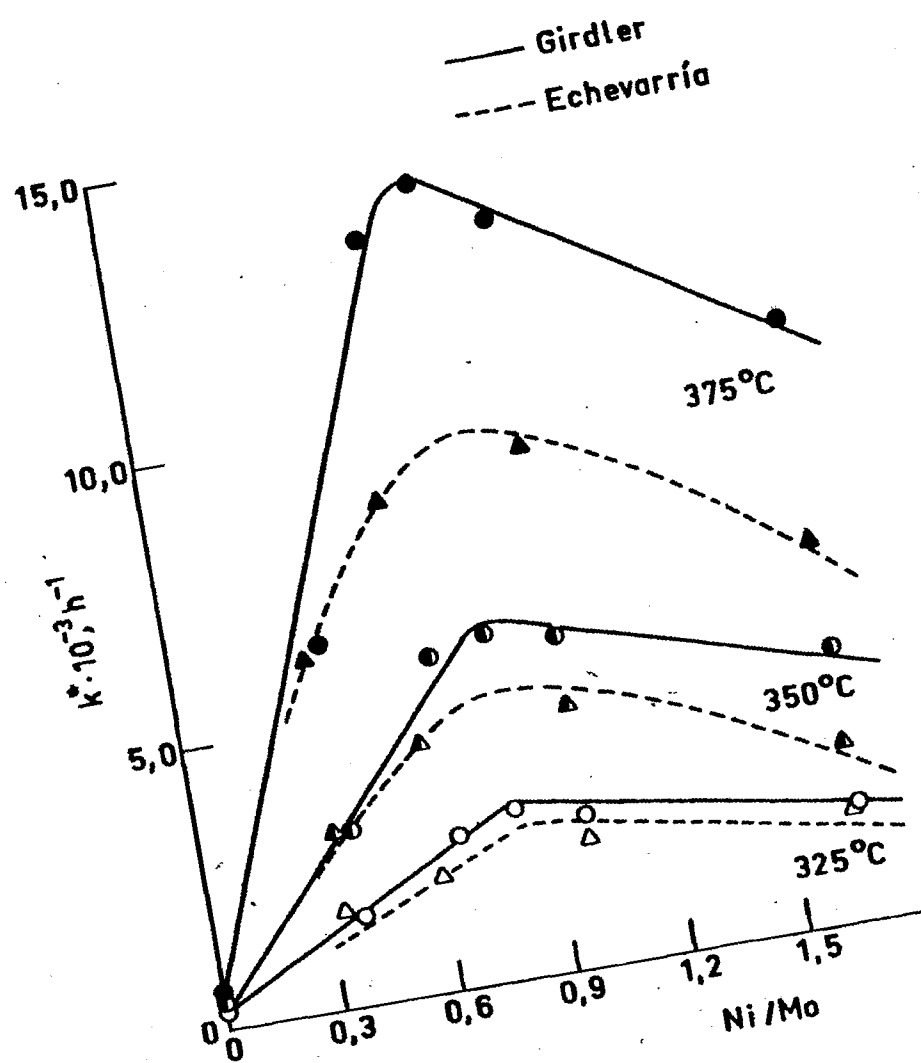


Fig.9

En esta figura se aprecia, primeramente, el conocido (1-6) efecto promotor del níquel sobre la actividad hidrodesulfurante del molibdeno. Sin embargo el hecho más relevante es la marcada influencia de las características texturales del soporte en la actividad catalítica. Se observa que, en el intervalo de temperaturas estudiado ($325-375^{\circ}\text{C}$), la actividad de los catalizadores preparados con la alúmina nacional es inferior a la correspondiente a la alúmina Girdler. Obviamente los datos experimentales de la Tabla XII son aún más marcadamente diferentes.

Para tratar de explicar estas diferencias en la actividad de ambas series de catalizadores se midió la acidez superficial de ambos soportes, utilizando el procedimiento descrito en II.5.11. Los resultados se presentan en la Tabla XIII.

Se observa en ella que a 100°C no hay prácticamente diferencias en el número de centros ácidos por m^2 en ambos soportes. Pero a temperaturas superiores a 150°C la alúmina Girdler presenta una acidez ligeramente superior que la nacional. Según estos resultados y si el momento de la interacción entre el soporte y el molibdeno es en la impregnación, la cantidad de molibdeno que ha interaccionado deberá ser la misma con ambos soportes, si acaso ligeramente superior en la nacional. De hecho, como veremos después en el apartado IV.5.1, la cantidad de molibdeno por m^2 de alúmina retenido fuertemente por esta, después de la extracción parcial del molibdeno con disolución amoniacal, es algo superior en la alúmina nacional.

Las diferencias de actividad observada podrían asociarse a esa mayor o menor interacción del molibdeno con la alúmina. No obstante, es necesario señalar que la evidencia no es muy clara, pues a tempera-

turas superiores los datos de la Tabla XIII no apoyan esta hipótesis. Por otra parte, la distribución del tamaño de poros de ambos soportes es marcadamente diferente: la alúmina nacional presenta una distribución más heterogénea que la Girdler.

TABLA XIII

Acidez de las alúminas empleadas

T °C	Cantidad absorbida (m eq/m^2) 10^5		Centros ácidos / m^2 10^{20}	
	Nacional	Girdler	Nacional	Girdler
100	160	156	96,4	94.0
150	88,6	113	53,3	68.1
200	64,3	78.1	38.7	47.0
250	37.8	49,3	22,8	29.7
300	15.4	38.7	9,28	23.3
350	6,37	7.59	3.84	4.57

De los resultados de actividad catalítica obtenidos con ambas alúminas se eligió, como soporte del resto de los catalizadores estudiados, la alúmina Girdler.

Las diferencias observadas, entre ambos soportes, en los parámetros de la ecuación de Arrhenius, principalmente en la energía de activación aparente, no son debidas necesariamente a pequeñas diferencias en las características físico-químicas de los centros activos -- formados en ambos soportes. Es sabido (48) que catalizadores con ---

iguales propiedades del "bulk", pero diferentes propiedades superficiales, tienen habitualmente energías de activación diferentes. Por el -- contrario catalizadores cuyos centros activos son distintos pueden tener una misma energía de activación. Así, pues, la energía de activación aparente, por sí sola, no es un dato que permita conocer si un grupo -- de catalizadores tienen una misma especie activa o por el contrario -- son diferentes.

III.2.1.2. Influencia del método de preparación

En la literatura sobre catalizadores de HDS es frecuente encontrar marcadas discrepancias entre los resultados de actividad catalítica de los numerosos estudios realizados. Es también usual que algunos autores traten de explicar las diferencias que observan entre sus resultados y los de otros estudios en los que utilizan catalizadores con composiciones similares, atribuyéndolas a diferencias en los métodos -- de preparación, sin que se suela aportar evidencias sobre ello. No se conocen trabajos en los que se haya estudiado un amplio intervalo de -- catalizadores con distinta relación atómica y distintos métodos de preparación.

Para estudiar la influencia del método de preparación de catalizadores de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ sobre su actividad para la hidrosulfuración de gasoil se prepararon por co-impregnación (método A) y doble-impregnación (método B) las series de catalizadores que se muestran en las Tablas XIV y XII, respectivamente. En ellas se dan: las composiciones químicas, relación atómica Ni/Mo, algunas superficies BET, las constantes de velocidad medidas en las condiciones previamente seleccionadas y los parámetros de Arrhenius calculados para todos los catalizadores.

En la figura 10 se compara la variación de las constantes de -

TABLA XIV

Efecto del método de preparación en la actividad de catalizadores de Mo-Ni/V-Al₂O₃

Catal. NQ	% (100 g. Al ₂ O ₃)			Area m ² /g	k, h ⁻¹			Ea Kcal/mol	Ln A
	MoO ₃	NiO	Ni/Mo		325°C	350°C	375°C		
A - 10	8.2	0	0		1.53	2.52 [±] 0.1	3.63	13.3 [±] 0.8	11.6 [±] 0.6
A - 11	8.1	10	0.25		6.3	10.1	13.2	11.4 [±] 2.4	11.5 [±] 1.9
A - 12	8.8	2.1	0.47		9.1	16.1 [±] 0.9	27.6	17.1 [±] 0.1	16.6 [±] 0.1
A - 5	7.5	2.8	0.71	166	12.3	21.9 [±] 0.4	39.2	17.6 [±] 0.5	17.3 [±] 0.4
A - 13	8.7	4.3	0.91		17.6	29.6 [±] 4.0	57.2	18.1 [±] 2.6	18.1 [±] 2.2
A - 14	8.5	4.9	1.10		18.3	37.2 [±] 2.0	66.6	19.8 [±] 1.1	19.7 [±] 0.9
A - 15	7.6	6.1	1.54		16.3	30.9	57.2	19.4 [±] 0.4	19.1 [±] 0.3
A - 16	8.3	8.9	2.07	150	11.5	23.6 [±] 0.3	39.2	18.9 [±] 2.2	18.4 [±] 1.8

velocidad en función de la relación atómica Ni/Mo, con los dos métodos de preparación, a 325, 350 y 375°C, respectivamente.

En la citada gráfica se aprecia que la relación atómica Ni/Mo en la que se alcanza el máximo de actividad es diferente para cada método de preparación. En la serie preparada por doble-impregnación la relación atómica Ni/Mo se alcanza a un valor aproximado de 0,7, mientras que por co-impregnación se requiere un valor más alto, próximo a 1,3. Parece, pues, que en el método de co-impregnación una mayor proporción de níquel, por su alta reactividad con la alúmina, forma NiAl_2O_4 , que es un compuesto no activo. Ello podría explicar que se requiera una relación Ni/Mo más alta para alcanzar el máximo de actividad.

La relación óptima Ni/Mo obtenida en este estudio por el método de doble-impregnación es algo superior a la que obtuvo De Beer y col. (49), próximo a 0,6. Esta aparente discrepancia se explica, como veremos en el siguiente apartado, teniendo en cuenta que el contenido total de óxidos metálicos sobre la alúmina influye sobre la relación óptima Ni/Mo, de forma que esta es menor al aumentar el porcentaje de fase activa total. Los catalizadores estudiados por De Beer y col. contenían un % de MoO_3 , superior al de los catalizadores de la Tabla XII, próximo al 8%. Por otra parte, se ha demostrado (27) que el máximo de actividad tiende a desplazarse hacia mayores relaciones Me/Mo al aumentar la presión de trabajo. Esta influencia de la presión podría explicar la no concordancia con el trabajo De Beer y col. (27), pues las medidas las realizaron a presión atmosférica.

Otro hecho muy importante que conviene destacar en la figura 10, derivado de las formas de las curvas, es el diferente cruzamiento de las mismas, dependiendo de la temperatura de reacción. Queda, pues, --

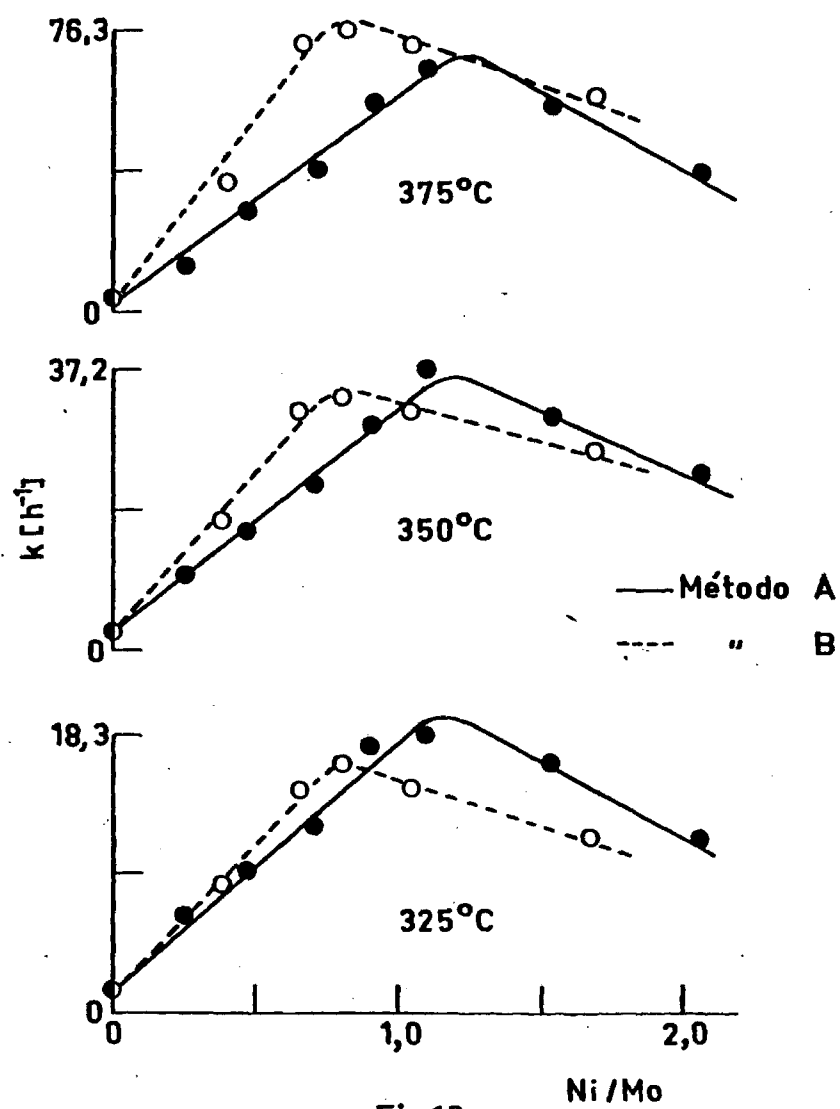


Fig.10

patente que la conclusión sobre cual de los dos métodos es mejor, vendrá determinada por el intervalo de relación Ni/Mo considerado y la temperatura a la que se mide la actividad, pues las energías de activación de los catalizadores de una y otra serie son diferentes (véase - Tablas XII y XIV). De la figura 10 se desprende lo siguiente: (a) a temperaturas superiores a $\sim 360-370^{\circ}\text{C}$ los catalizadores preparados por doble-impregnación son más activos que los preparados por co-impregnación, (b) a temperaturas inferiores a los 300°C serán más activos los preparados en una sola etapa, también a cualquier relación Ni/Mo, (c) a temperaturas intermedias la impregnación en dos etapas origina catalizadores más activos a relaciones Ni/Mo 0,9-10 mientras que a relaciones superiores los preparados en una sola etapa son más activos. Ello explica alguna de las conclusiones obtenidas en otros estudios. Así, por ejemplo, Masao Inoguchi y col. (50) concluyeron que los catalizadores preparados por doble-impregnación eran más activos que los preparados por co-impregnación. Ello es compatible con nuestros resultados, pues sólo utilizaron catalizadores con relación atómica Ni/Mo $\sim 0,64$ y una temperatura de reacción única de 410°C .

Estos resultados muestran claramente la necesidad de que las medidas de actividad se hagan a varias temperaturas al comparar distintos métodos de preparación de catalizadores.

III.2.1.3. Influencia del contenido metálico.

La influencia del contenido metálico en la actividad catalítica ha sido plenamente establecida en los catalizadores de $\text{Co-Mo/V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (51), no así en los de $\text{Ni-Mo/V}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Con este propósito se prepararon por co-impregnación varias series de catalizadores en las que el por-

centaje de uno de los metales se mantuvo constante; en cuatro de ellas se mantuvo constante el contenido de molibdeno y en el resto el de níquel. Parte de los catalizadores empleados en este apartado se han dado anteriormente en la tabla XIV, y los restantes en la Tabla XV, en donde se muestran las composiciones de los mismos y los resultados de actividad catalítica.

En las figuras, 11, 12, 13, y 14 se muestra, utilizando coordenadas tridimensionales, la variación de la actividad catalítica con el contenido de MoO_3 y NiO . Dado que los porcentajes de óxido experimentales, dentro de cada serie, no son exactamente constantes, como se deseaba, se consideró más correcto utilizar el sistema de coordenadas tridimensionales, que si bien puede parecer inicialmente más complejo suministra, sin embargo, una información más veraz de los efectos producidos al variar la composición del catalizador. La actividad, representada por la constante de velocidad, se ha puesto en el eje Z, mientras que el porcentaje de MoO_3 y NiO en el eje X e Y, respectivamente. Se ha proyectado sobre el plano X-Y el máximo de actividad de cada serie. Los círculos llenos que se muestran en el plano X-Y corresponden a la composición de cada catalizador, las cuales oscilan alrededor de los valores constantes de NiO y MoO_3 que se representan por las líneas paralelas trazadas en el plano X-Y.

Una consecuencia directa derivada de las figuras 11 y 12 es - que en los cuatro catalizadores que contienen sólo molibdeno (en el plano X-Z), la actividad se incrementa en forma directamente proporcional al contenido de molibdeno. Este comportamiento parece bastante lógico, puesto que al aumentar la cantidad de fase activa debe, en principio, aumentar la actividad catalítica. No obstante veremos a conti-

TABLA XV

Efecto del contenido metálico en la actividad catalítica
de catalizadores de A-Mo Ni (H₂O)/ γ -Al₂O₃

Catal. Nº	%, (100g Al ₂ O ₃)		Ni/Mo	Area m ² /g	k', h ⁻¹			Ea	
	MoO ₃	NiO			325°C	350°C	375°C	Kcal/mol	Ln A
A-17	6,9	0	0	161	1,13 ^a	1,84	2,65	13,2 [±] 0,4	11,2 [±] 0,8
A-18	6,8	2,9	0,83		9,7	15,2	24,2	14,2 [±] 0,8	14,2 [±] 0,6
A-19	7,1	3,7	1,0		11,1	23,2	-	-	-
A-20	7,1	5,1	1,37		12,8	27,6	-	-	-
A-21	6,7	6,8	1,95		11,1	23,2	-	-	-
A-22	11,3	0	0		1,98 ^a	3,38	5,50	14,7 [±] 0,8	13,1 [±] 0,6
A-23	10,9	4,0	0,71		11,5	26,4	-	-	-
A-24	11,2	4,1	0,71		11,9	25,3	-	-	-
A-25	11,1	5,2	0,91		13,7	28,9	-	-	-
A-26	11,5	6,7	1,12		14,7	33,4	-	-	-
A-27	11,7	8,4	1,38		18,3	39,2	-	-	-
A-28	11,4	12,4	2,10		13,7	33,4	-	-	-
A-29	14,3	0	0		3,23 ^a	5,70	8,30	15,6 [±] 0,4	14,3 [±] 0,9

(a) También se midió la actividad a 300°C.

TABLA XV (continuación)

Efecto del contenido metálico en la actividad catalítica
de catalizadores de A-Mo Ni (H₂O) / γ -Al₂O₃

NQ	%, (100g Al ₂ O ₃)		Ni/Mo	Area m ² /g	k, h ⁻¹			Ea Kcal/mol	Ln A
	MoO ₃	NiO			325°	350° C	375° C		
A-30	13,5	6,4	0,92	163	12,3	30,3	-	-	-
A-31	14,2	8,1	1,10		13,2	35,2	-	-	-
A-32	14,5	10,3	1,38		15,7 ^b	39,2	62,8	20,0 [±] 1,3	19,5 [±] 1,0
A-33	15,0	15,9	2,03	151	13,7	31,8	-	-	-
A-34	7,2	2,4	0,64		11,1	22,2 [±] 1,9	37,1	18,7 [±] 2,0	18,1 [±] 1,5
A-35	10,3	2,9	0,54		10,4	20,0	33,4	18,1 [±] 1,5	17,5 [±] 1,2

(b) Se midió la actividad a 300 y 400° C

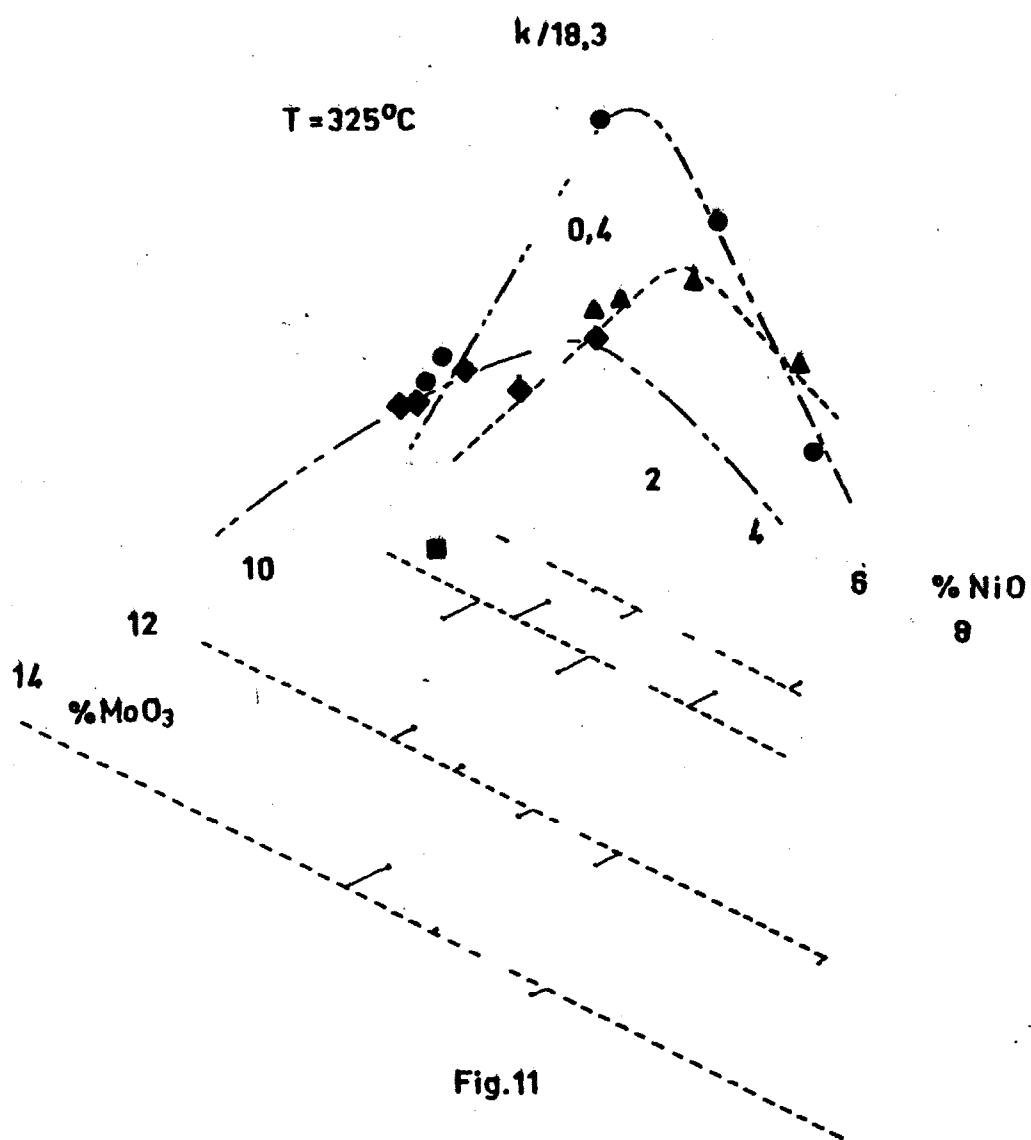


Fig.11

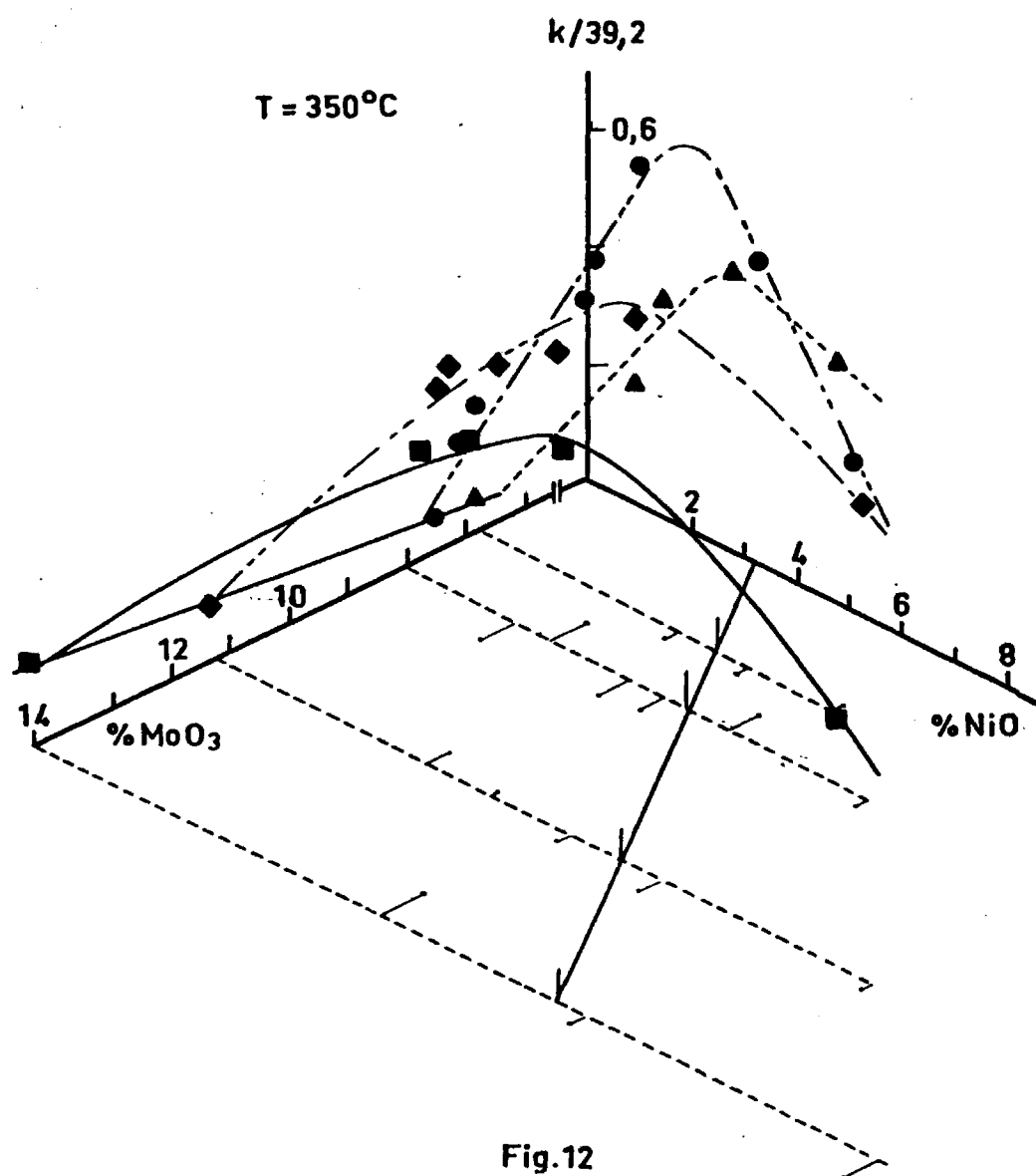


Fig.12

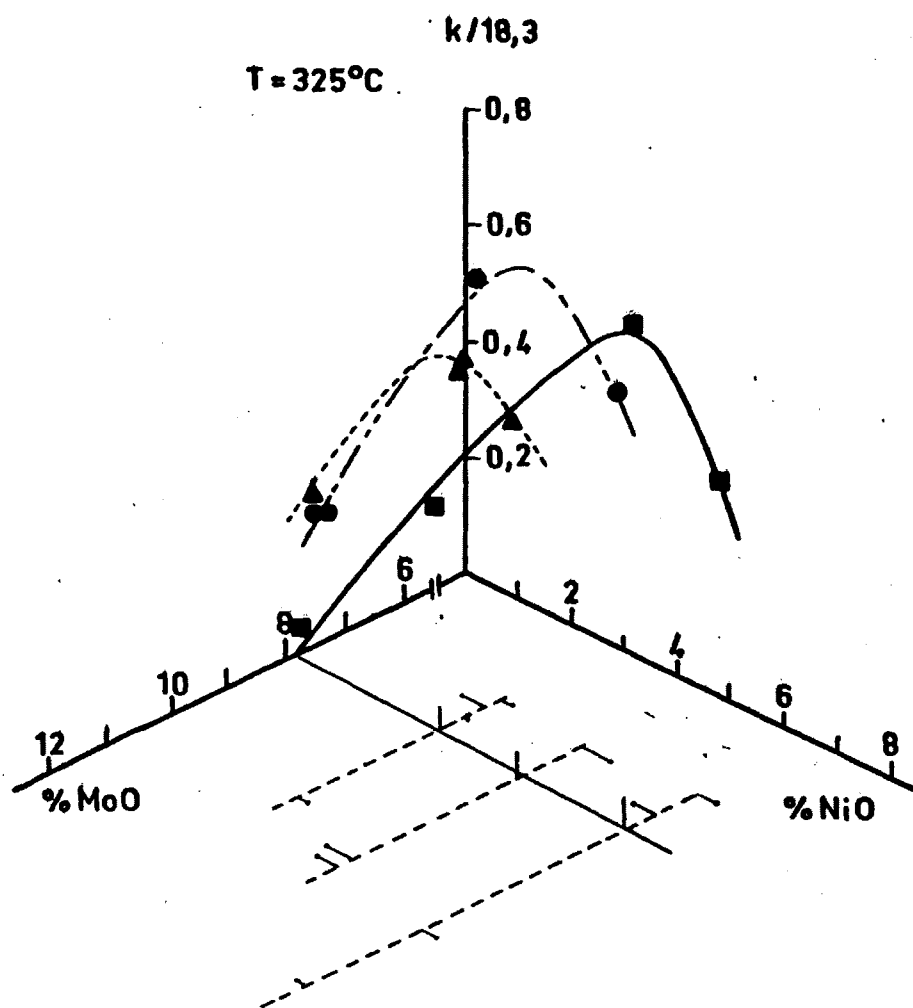


Fig.13

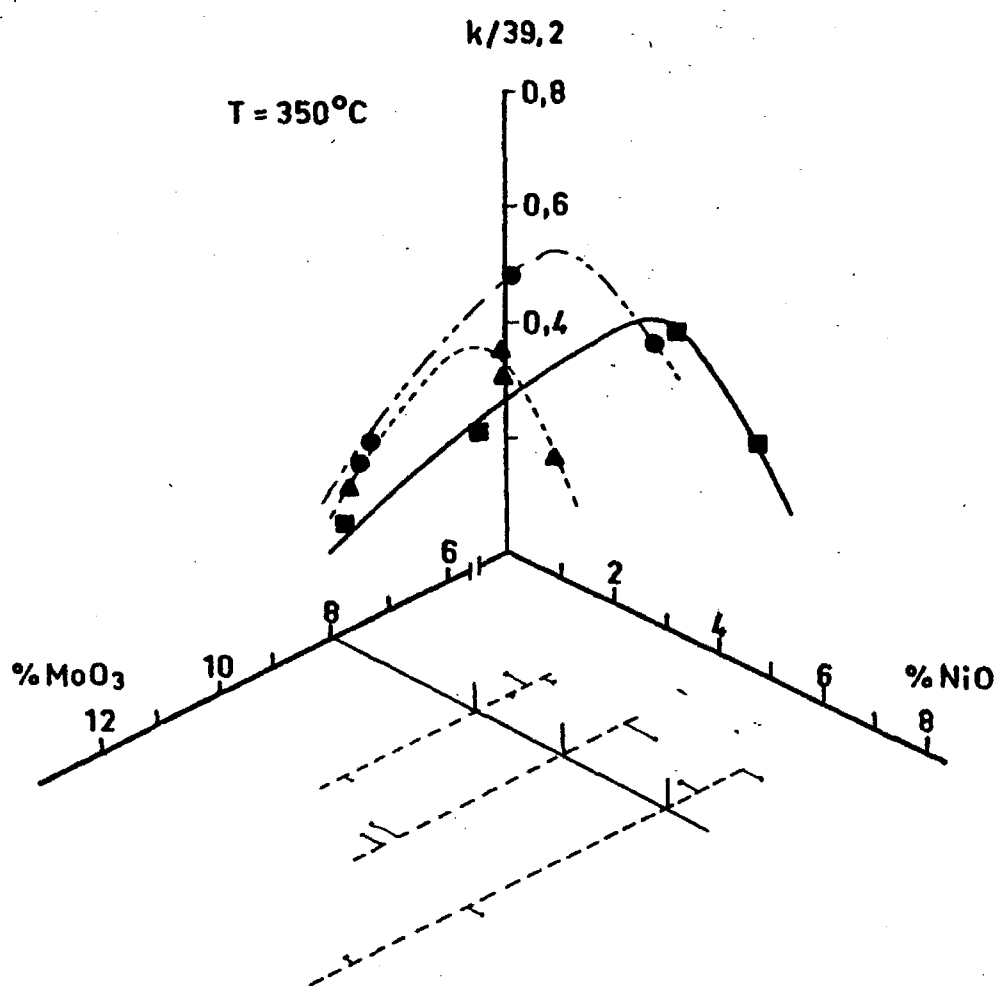


Fig. 14

nuación que la situación es algo más compleja.

La proyección sobre el plano X-Y de los máximos relativos de cada una de las tres series, en las que se mantuvo constante el contenido de níquel y se varió el de molibdeno (figuras 13 y 14), muestra que la actividad alcanza siempre su valor máximo a un porcentaje de MoO_3 próximo al 8%, independientemente de la cantidad de níquel que se haya mantenido constante. De los tres máximos relativos, el mayor de ellos corresponde a la serie en que se mantuvo constante aproximadamente un 4,3% de NiO . Este valor está dentro de las formulaciones de los catalizadores comerciales.

Por el contrario, al mantener constante el porcentaje de MoO_3 la posición de los máximos varía, de tal modo que crece en forma directamente proporcional con el % de MoO_3 , aunque no lo suficiente como para mantenerse a la misma relación atómica Ni/Mo: tal como se ve en la figura 15 ésta crece al disminuir el % del MoO_3 . Un comportamiento similar fué observado, también, con catalizadores de $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (51), - en el sentido de que la relación atómica óptima es menor a medida que se incrementa el % de MoO_3 . Este comportamiento es difícil de explicar con la información disponible sobre la estructura superficial de estos catalizadores. Sin embargo apuntamos que debe estar relacionado con la formación de compuestos de Ni^{+2} que no tienen acción promotora sobre el Mo y por el contrario perturban la actividad de las especies activas. Parece que al tener mayor porcentaje de Mo, la formación de dichas especies, se produce también a mayores porcentajes de Ni, aunque no lo suficiente como para mantener constante la relación atómica -- Ni/Mo.

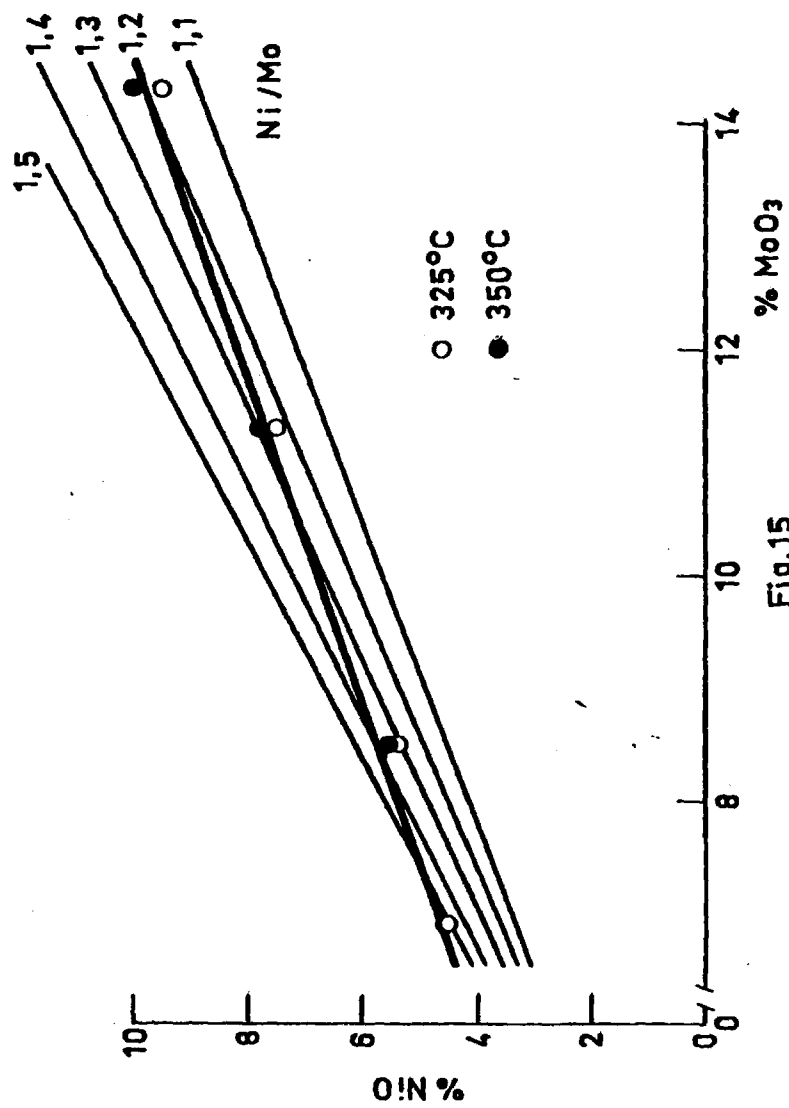


Fig.15

III.2.2. Catalizadores de Co-Mo/ γ -Al₂O₃.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos con varias series de catalizadores preparados por cuatro métodos de impregnación diferentes. En la primera parte se comparan los resultados obtenidos con catalizadores de molibdeno y cobalto preparados por co y doble-impregnación, y en la segunda distintas series de catalizadores - preparados por doble-impregnación y modificaciones en el medio para la solubilización del p-molibdato de amonio. A continuación se muestran separadamente cada uno de estos efectos.

III.2.2.1. Influencia del método de preparación.

Una idea muy extendida, en relación con el efecto del método de preparación de catalizadores de Co-Mo/ γ -Al₂O₃ sobre su actividad, es que la doble-impregnación, siendo el molibdeno el primer impregnante, da catalizadores más activos (1,50,52,53). Pero se ha visto en el apartado III.2.1.2. que en catalizadores de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ las conclusiones, en cuanto al método de preparación, varían según el intervalo de temperatura de reacción y la relación Ni/Mo que se considere.

Para examinar más detalladamente si en los catalizadores de Co-Mo/ γ -Al₂O₃ sucede un efecto similar se prepararon tres series de catalizadores con un amplio intervalo de relación Co/Mo y distinto método de preparación. En dos de ellas se mantuvo constante el porcentaje de MoO₃ ó de CoO y el método de preparación fue la co-impregnación (método A); el color de los catalizadores es azul homogéneo, más o menos intenso según tengan mayor o menor contenido de cobalto, respectivamente. En la tercera serie, en la que el contenido de molibdeno fue constante, se empleó la doble-impregnación (método B), siendo el molibdeno el primer impregnante; el color no es azul homogéneo, como en los de --

co-impregnación, sino que algunas pastillas aparecen azules y otras negras, aumentando la fracción de negras con el contenido de cobalto. Las composiciones de estos catalizadores y algunas de sus áreas específicas se dan en la tabla XVI.

La actividad de ellos se midió a 325 , 350 y 375°C en las condiciones experimentales ya descritas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla XVI, junto a la energía de activación y los factores pre-exponenciales.

La variación de la constante de velocidad en función de la relación Co/Mo a varias temperaturas y con los dos métodos de preparación, se muestran en la figura 16. Se observa en ella el conocido efecto promotor del cobalto sobre la actividad hidrodeshidrosulfurante del molibdeno. Este efecto promotor ha sido ampliamente discutido por numerosos autores (5-8, 11, 17, 19), sin embargo el papel del cobalto permanece aún en el terreno de la especulación.

Se observa también en esta figura, que las dos series en las que molibdeno y cobalto se co-impregnaron, se ajustan a una misma curva de actividad catalítica. Esto parece indicar, en principio, que el factor más importante en la actividad es la relación Co/Mo, al menos por encima de determinada concentración de molibdeno.

La posición del máximo de actividad es prácticamente la misma ($\text{Co/Mo} \approx 0.8$) en ambos métodos de impregnación. Este valor es muy semejante al encontrado por De Beer y col. (49) y también está de acuerdo con los resultados de Todo y col. (54); es sin embargo, inferior al dado por Hargreaves y col. (55). Se ve, pues, que en catalizadores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 la posición del máximo de actividad parece menos dependiente del método de preparación que en los catalizadores de Ni-Mo/

TABLA XVI

Influencia del método de preparación en la actividad catalítica de catalizadores
de Mo-Co/ γ -Al₂O₃

Catalizador	% (100g. Al ₂ O ₃)			Area m ² /g	k, h ⁻¹			Ea (Kcal/mol)	Ln A
	MoO ₃	CoO	Co/Mo		325 °C	350 °C	375 °C		
A-36	4,4	2,9	1,27	177	10,3	24,9	54,3	22,3 ^{+3,9}	21,1 ^{+3,2}
A-37	7,2	2,8	0,73	-	20,7	63,3	128	28,6 ^{+5,0}	26,8 ^{+4,0}
A-3	8,9	3,1	0,66	173	18,6	54,3	128	29,8 ^{+2,4}	27,9 ^{+1,7}
A-6	10,5	2,9	0,53	158	15,2	41,9 ^{+0,9}	101	29,2 ^{+0,7}	27,3 ^{+0,5}
A-10	8,2	0	-	-	1,53	2,52 ^{+0,1}	3,62	13,3 ^{+0,8}	11,6 ^{+0,6}
A-38	9,3	0,87	0,22	183	11,6	24,6 ^{+0,3}	54,1	23,6 ^{+1,4}	22,4 ^{+1,1}
A-7	9,3	2,0	0,41	-	15,1	35,7 ^{+0,5}	101	29,8 ^{+3,3}	27,7 ^{+2,7}
A-9	8,5	3,8	0,86	-	20,7	63,3 ^{+0,9}	128	28,2 ^{+3,7}	26,9 ^{+3,0}
A-8	8,7	4,8	1,05	170	16,7	50,5 ^{+3,3}	101	27,8 ^{+3,7}	26,4 ^{+3,0}
B-10	8,6	1,1	0,25	-	8,0	17,8	30,3	20,4 ^{+3,0}	19,4 ^{+2,5}
B-11	8,6	2,2	0,49	-	11,8	29,1	64,1	24,9 ^{+1,3}	23,4 ^{+1,1}
B-12	8,6	2,1	0,47	-	11,8	29,1	64,1	24,9 ^{+1,5}	22,9 ^{+1,2}
B-13	8,5	2,8	0,63	222	13,3	32,5	72,5	26,1 ^{+0,4}	24,6 ^{+0,4}
B-14	8,5	3,9	0,84	-	18,2	38,8	77,4	23,7 ^{+1,3}	22,8 ^{+1,1}
B-15	8,6	4,7	1,05	-	11,8	25,1	51,4	22,6 ^{+0,4}	21,5 ^{+0,6}

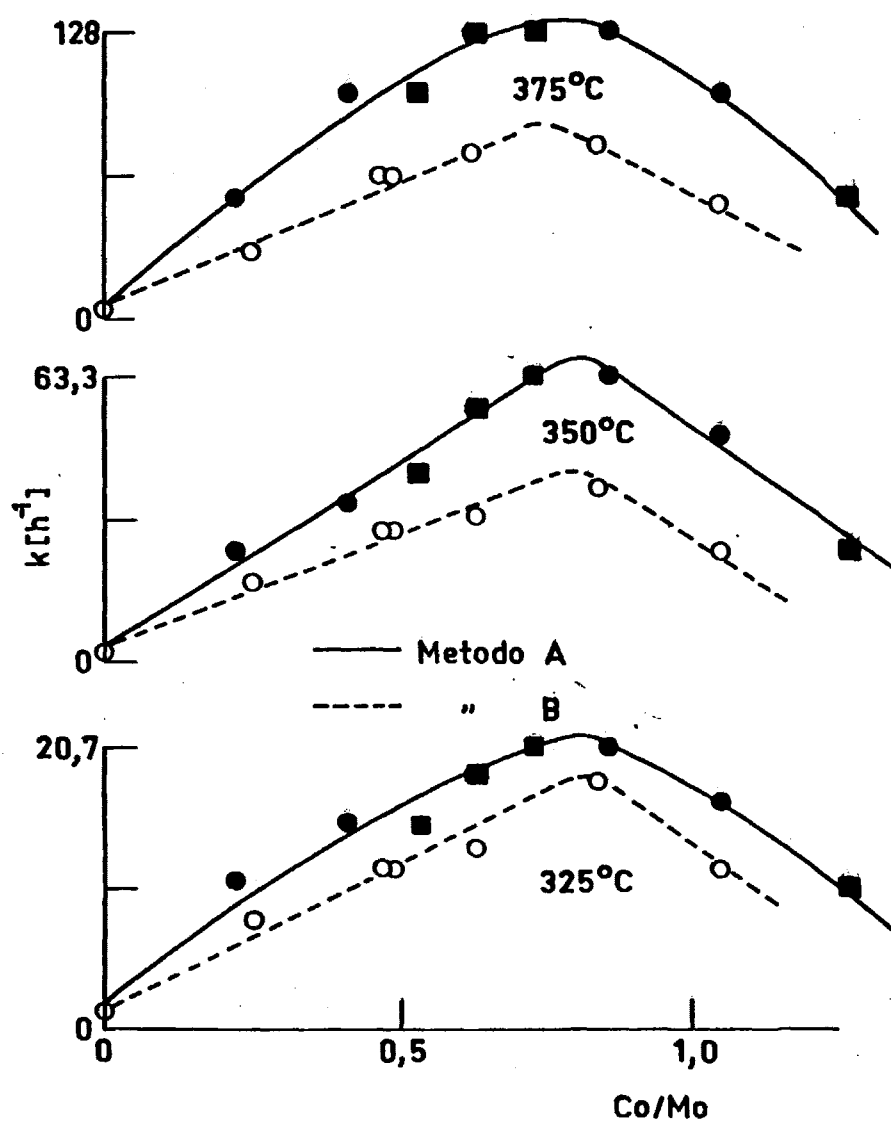


Fig.16

/ γ - Al_2O_3 , lo cual explicaría la buena concordancia entre los valores dados en la bibliografía, a pesar de que los métodos de preparación - no siempre fueron los mismos. Esta diferencia de comportamiento entre ambos promotores puede ser debida a la menor reactividad que tiene el cobalto con la alúmina (56,57).

Se observa también en esta figura, que en todo el rango de relaciones atómicas Co/Mo comprendido entre cero y 1,4 los catalizadores preparados por co-impregnación son más activos que sus homólogos preparados por doble-impregnación, al menos a temperaturas superiores a los 300°C ; a temperaturas inferiores serán más activos, muy probablemente, los catalizadores preparados por doble-impregnación, como lo indican los valores de energías de activación aparente.

Estos resultados están de acuerdo con lo señalado por Massoth en una revisión reciente (19)—aparecida después de la obtención de estos datos—de que la co-impregnación da mejores resultados, puesto que las temperaturas de reacción a las que se suelen utilizar industrialmente estos catalizadores son superiores a los 300°C . Esto está en aparente discrepancia con el hecho de que el método más usualmente utilizado es la doble impregnación (1, 49, 52, 58, 59), así como en desacuerdo con los resultados de otros trabajos anteriores (50, 53, 60). Ello puede deberse a gran número de causas: diferencias en el soporte, en las temperaturas de tratamiento o de reacción, diferente acidez de la disolución de p-molibdato de amonio, u otras causas.

En este sentido y para tratar de aclarar algunas de las discrepancias anteriormente mencionadas, en el siguiente apartado se estudia la posible influencia del disolvente utilizado para disolver el PMA.

III.2.2.2. Influencia del medio de preparación.

En los trabajos sobre catalizadores de hidrodesulfuración es usual que en el procedimiento de preparación se especifique el medio en el que se hace la impregnación del soporte, generalmente en solución acuosa o amoniacal, pero no se suele señalar si éste tiene alguna importancia en la actividad de los catalizadores. Tampoco se conocen trabajos en el que se haya estudiado el efecto de diversos medios de impregnación del molibdeno sobre la actividad de catalizadores de hidrosulfuración, aunque últimamente han aparecido algunos trabajos (53, 61) en los que se presta atención a la influencia del pH de la solución impregnante del PMA sobre la fracción de molibdeno que se impregnó en forma de MoO_4^{-2} .

En este apartado se comparan, pues, los resultados de actividad de tres series de catalizadores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 en la que la impregnación del PMA se hizo en disolución acuosa, amoniacal y H_2O_2 . Se señala que el color de las muestras, en la forma oxidada, después de la calcinación, es el mismo con los tres procedimientos de preparación: pastillas azules y negras, con mayor porcentaje de las negras a medida que se incrementa el contenido de cobalto. En la tabla XVII se dan las composiciones de los catalizadores correspondientes a las series preparadas en disolución amoniacal y H_2O_2 , los resultados de actividad y los valores de la energía de activación aparente y factores preexponenciales calculados. Los datos correspondientes a la serie preparada en medio acuoso se han dado anteriormente en la tabla XVI.

En la figura 17 se comparan gráficamente los resultados de las tres series a temperaturas de 325° y 375°C. Se puede apreciar un ligero desplazamiento de los máximos de actividad hacia una menor relación

Influencia del medio de preparación en la actividad de catalizadores de Co-Mo/ γ -Al₂O₃

Catalizador	% (100 g. Al ₂ O ₃)		Co/Mo	K, h ⁻¹			Ea Kcal/mol	Ln A
	MoO ₃	CoO		325 °C	350 °C	375 °C		
C-1	8,6	1,1	0,25	10,5	18,4	33,1	17,7 [±] 0,74	17,1 [±] 0,60
C-2	8,5	2,1	0,47	11,6	24,2	54,1	23,7 [±] 2,3	22,4 [±] 1,9
C-3	6,6	3,1	0,68	18,6	42,5	91,3	24,5 [±] 2,7	23,5 [±] 2,2
C-4	8,6	4,0	0,90	15,2	35,5	83,0	27,9 [±] 1,9	26,1 [±] 1,6
D-1	8,5	1,0	0,25	8,6	17,8	38,8	22,7 [±] 0,9	21,3 [±] 0,7
D-2	8,7	2,4	0,53	13,7	34,1	77,4	26,6 [±] 0,3	25,1 [±] 0,3
D-3	8,8	2,8	0,61	17,0	40,5	96,8	26,8 [±] 1,0	25,3 [±] 0,8
D-4	8,6	4,1	0,92	10,8	28,0	60,4	26,2 [±] 1,3	24,5 [±] 1,1

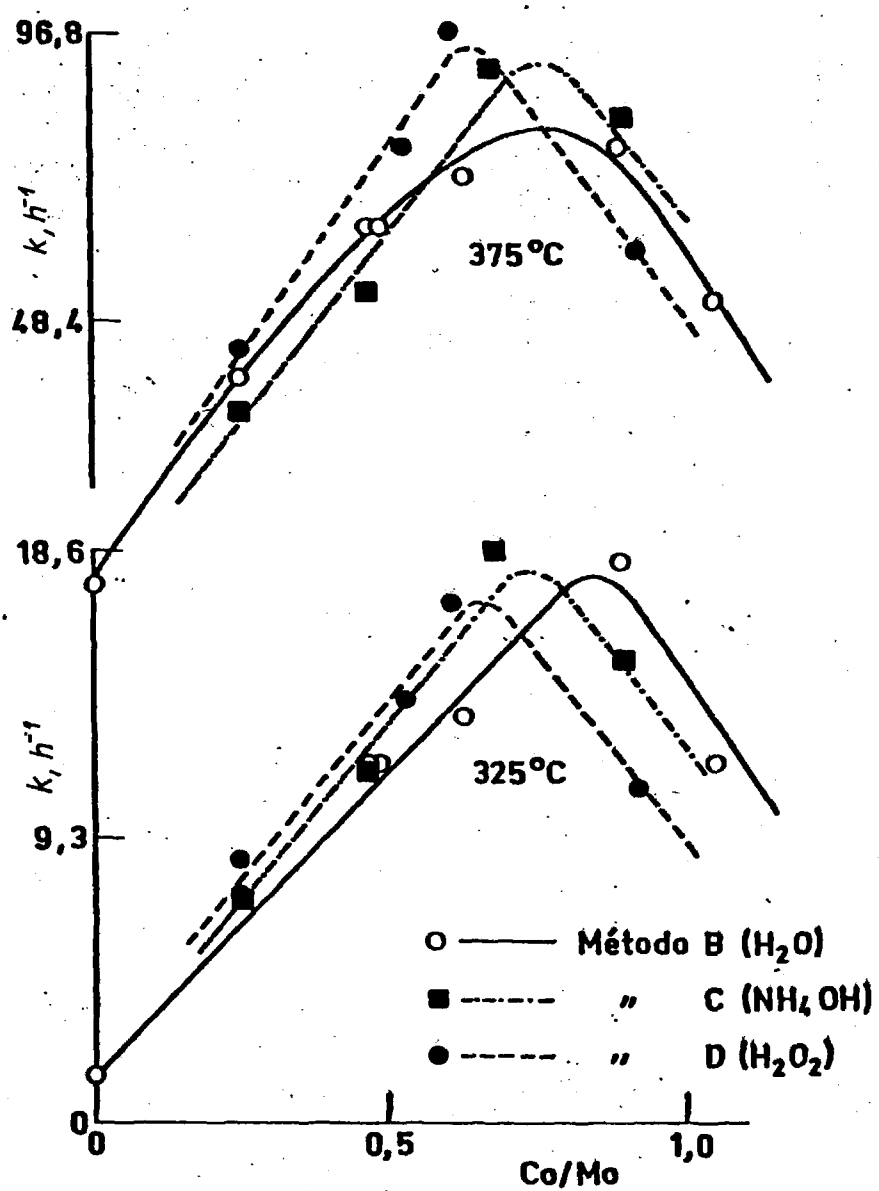
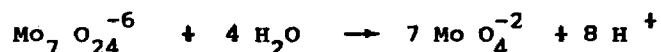


Fig.17

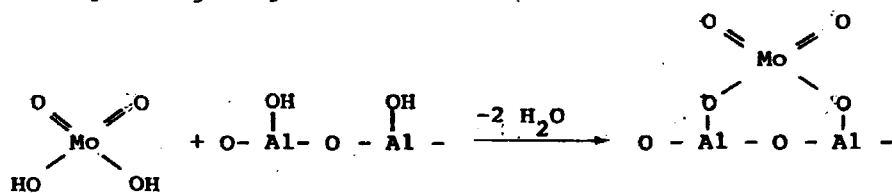
Co/Mo al pasar de la serie preparada en solución acuosa a la amoniacal, y de ésta a la de H_2O_2 , que creemos está relacionada con la dispersión del MoO_4^{-2} como consecuencia de las diferencias de solubilidad del PMA en los tres medios.

El p-molibdato de amonio se disuelve lentamente en disolución acuosa y requiere un exceso de disolvente. Por el contrario, en solución amoniacal su solubilidad es perfecta y rápida, aún sin utilizar exceso de disolvente. Esta mayor solubilidad se debe al desplazamiento del equilibrio:



hacia las especies mono-molibdatos por la presencia del amoniaco.

Debido al menor tamaño de las especies MoO_4^{-2} su difusión a través de la estructura porosa de la alúmina será más rápida, permitiendo que tenga lugar más fácilmente la reacción:



y que todo ello contribuya a una mejor dispersión del MoO_4^{-2} sobre la alúmina. Este efecto, sin embargo, quedará disminuido por la neutralización de algunos de los grupos hidróxilos ácidos de la alúmina por el amoniaco, disminuyendo, pues, la interacción $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_4^{-2}$ y, por tanto, la formación de la monocapa de MoO_4^{-2} será menos favorable.

Cuando se utiliza una disolución de H_2O_2 no se alteran las ca-

racterísticas ácidas de la alúmina y, sin embargo, la solubilidad del PMA es perfecta. Este aumento de solubilidad es probable que sea debido a la formación de algún complejo de Mo^{+6} , similar a los hidroxocompuestos orgánicos citados por Spance y Lee (62) o también al incremento de la constante dieléctrica del H_2O_2 con respecto a la del H_2O .

Se señala, no obstante, que las diferencias de actividad entre las tres series no son muy grandes, en comparación con las que ya se han visto anteriormente, al cambiar el soporte o el método de impregnación, aunque el cambio en el medio de disolución del PMA puede modificar la etapa de impregnación. Esto parece indicar que en alguna de las etapas siguientes de la preparación de los catalizadores, tales como la calcinación o descomposición, se anulan, al menos parcialmente, las diferencias debidas al medio de impregnación. Esta idea está de acuerdo con los resultados recientes de Jeziorowski y Knözinger (61) sobre varios catalizadores de MoO_3 impregnados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes pH. Los espectros UV de muestras preparadas a pH 6 y 11 y tratadas a 25° y 120°C son cuali y cuantitativamente diferentes, sin embargo, los tratados a 500°C presentan espectros cualitativamente idénticos. Esto explicaría, pues, que el medio de impregnación no sea un factor muy crítico en la actividad de los catalizadores de HDS, aunque inicialmente lo sea en la distribución de las especies precursoras del catalizador.

Es también evidente que las diferencias que se observan entre las tres series varían con la relación atómica Co/Mo y con la temperatura de reacción, dos hechos ya observados al estudiar el efecto del método de preparación y que nuevamente ponen de relieve la peligrosidad de hacer comparaciones de catalizadores en base a una única

relación Co/Mo y medidas a una sola temperatura de reacción.

III.2.3. Estudio comparativo de níquel y cobalto como promotores del molibdeno.

Con el fin de poner de manifiesto mejor las diferencias entre el níquel y cobalto como promotores del molibdeno, en este capítulo se comparan algunos de los resultados obtenidos con ambos tipos de catalizadores dados en los capítulos precedentes. Se comparan separadamente los catalizadores preparados por el método de co-impregnación y los de doble-impregnación.

III.2.3.1. Catalizadores preparados por co-impregnación.

Utilizando los datos de las tablas XIV y XVI correspondientes a los catalizadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 y Co-Mo/ γ - Al_2O_3 , respectivamente, en la figura 18 se comparan las actividades de ambas series de catalizadores a las temperaturas de 325°, 350° y 375°C.

Se observa, en esta figura, que a las tres temperaturas de reacción la posición del máximo de actividad es inferior en la serie que contiene cobalto como promotor, que en la que contiene níquel. La diferencia está relacionada, muy probablemente, con la mayor reactividad del níquel con la alúmina (56,57). Esto hace que una mayor fracción de Ni^{+2} se incorpore en la alúmina como $\text{Ni Al}_2\text{O}_4$, contribuyendo apenas a la actividad del catalizador, ya que esta especie es muy estable, no es reducible, ni sulfurable y presenta escasa actividad catalítica (25,57). Así, pues, en catalizadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 se necesitará una mayor relación Ni/Mo que en los de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 .

Se deduce también de los valores de energía de activación y de la forma de las curvas que a temperaturas superiores a los 375°C los catalizadores de Co-Mo serán más activos que los de Ni-Mo a cualquier

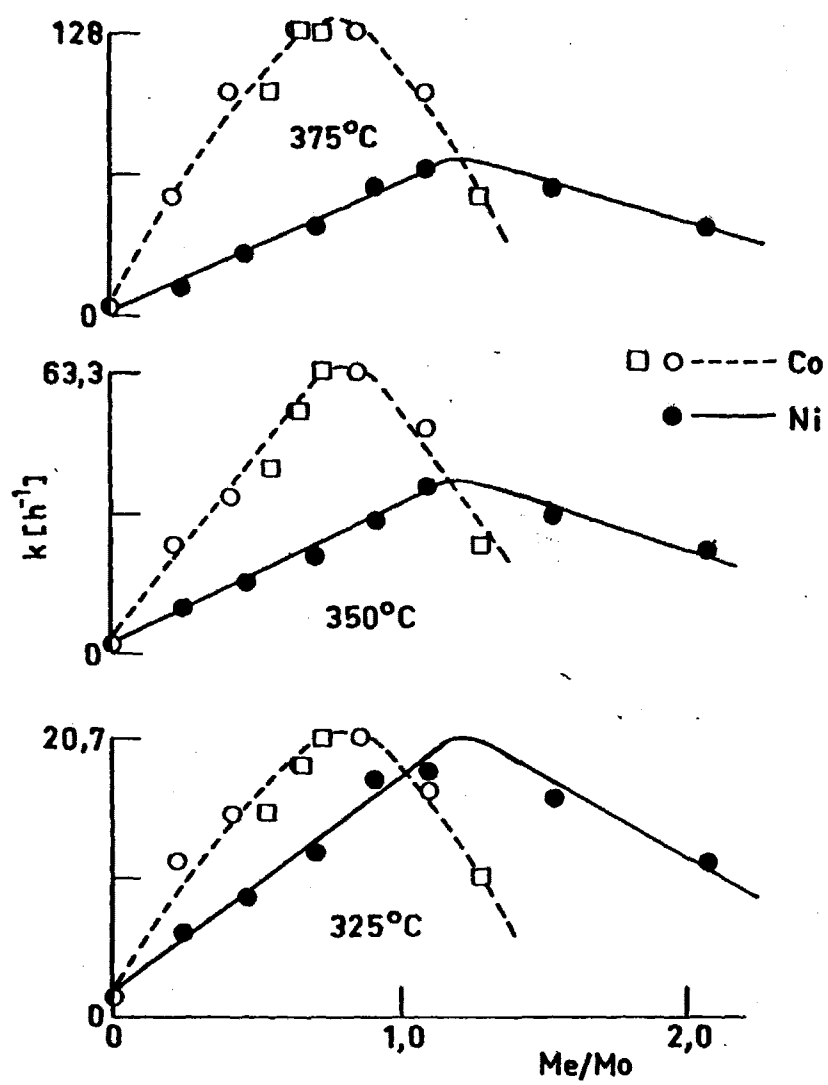


Fig. 18

relación atómica Me/Mo inferior a 1,5. Por otra parte, a temperaturas inferiores a los 300°C los catalizadores de Ni-Mo serán más activos - que los de Co-Mo a cualquier relación atómica Me/Mo. A temperaturas - intermedias la situación es más compleja. Así, mientras a 325°C los máximos de actividad de ambas series son prácticamente iguales (aunque los catalizadores de Co-Mo son más activos que los equivalentes de Ni-Mo sólo a relaciones atómicas Me/Mo inferiores a $\sim 1,0$), a 350 y 375°C el máximo de actividad de la serie de catalizadores de Co-Mo es claramente superior al de la serie de Ni-Mo (aunque la actividad de los catalizadores de Ni-Mo es superior a la de sus homólogos de - Co-Mo a relaciones Me/Mo elevadas).

Se concluye, sin embargo, que al comparar Ni y Co como promotores del Mo — en catalizadores de hidrodesulfuración preparados por co-impregnación — el cobalto es claramente mejor promotor que el níquel, en el rango de temperaturas en el cual se suelen utilizar industrialmente estos catalizadores: entre 300-400°C.

III.2.3.2 Catalizadores preparados por doble-impregnación.

Los catalizadores usados en este apartado se han tomado de las tablas XII y XVI. Con ellos se pretende conocer la influencia del promotor en catalizadores preparados por doble-impregnación (método B). Se han representado los valores de actividad medida 325, 350 y 375°C en la figura 19.

Se observa en esta figura, como hecho más relevante, que en ambas series el máximo de actividad se alcanza prácticamente a una misma relación atómica: Me/Mo $\sim 0,8$. Este hecho contrasta mucho con el comportamiento observado al comparar ambos promotores en catalizadores preparados por co-impregnación. La diferencia está, tal como se indi-

có en el apartado III.2.1.2, en la menor probabilidad que tiene el níquel para reaccionar con la alúmina (al ser impregnado después que el molibdeno), que da lugar a que su comportamiento sea parecido al del cobalto. Los efectos promotores de ambos metales son, por tanto, más similares cuando se utiliza el método de doble-impregnación que el de co-impregnación.

La actividad de los catalizadores con relaciones atómicas Me/Mo inferiores a $\sim 0,9$, son muy similares, aunque algo inferiores para los de níquel. Este comportamiento respalda lo dicho en el párrafo anterior, respecto a la semejanza del efecto promotor de ambos metales, al impregnar el molibdeno y cobalto ó níquel en dos etapas.

A relaciones atómicas superiores a $\sim 1,0$ las curvas de actividad son, sin embargo, marcadamente diferentes. En esta zona los catalizadores de Ni-Mo son claramente más activos que sus homólogos de Co-Mo. El mecanismo por el cual incrementos en el % de Me producen una disminución de la actividad, se desconoce totalmente, por lo que no podemos dar una explicación satisfactoria a este comportamiento.

III.3. CATALIZADORES DE TRES COMPONENTES

En la bibliografía sobre procesos de hidrotratamiento es frecuente encontrar algunas referencias, principalmente patentes, en las que se indica que la incorporación en pequeñas proporciones (desde unas ppm. a un 1-2%) de un tercer óxido metálico en los catalizadores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 produce un aumento en su actividad y/o selectividad. Sin embargo, se han publicado muy pocos estudios (63,64) sobre este tipo de catalizadores de tres o más componentes. Además, el posible papel promotor de estos elementos es aún muy oscuro.

En un intento de ampliar los conocimientos sobre estos siste-

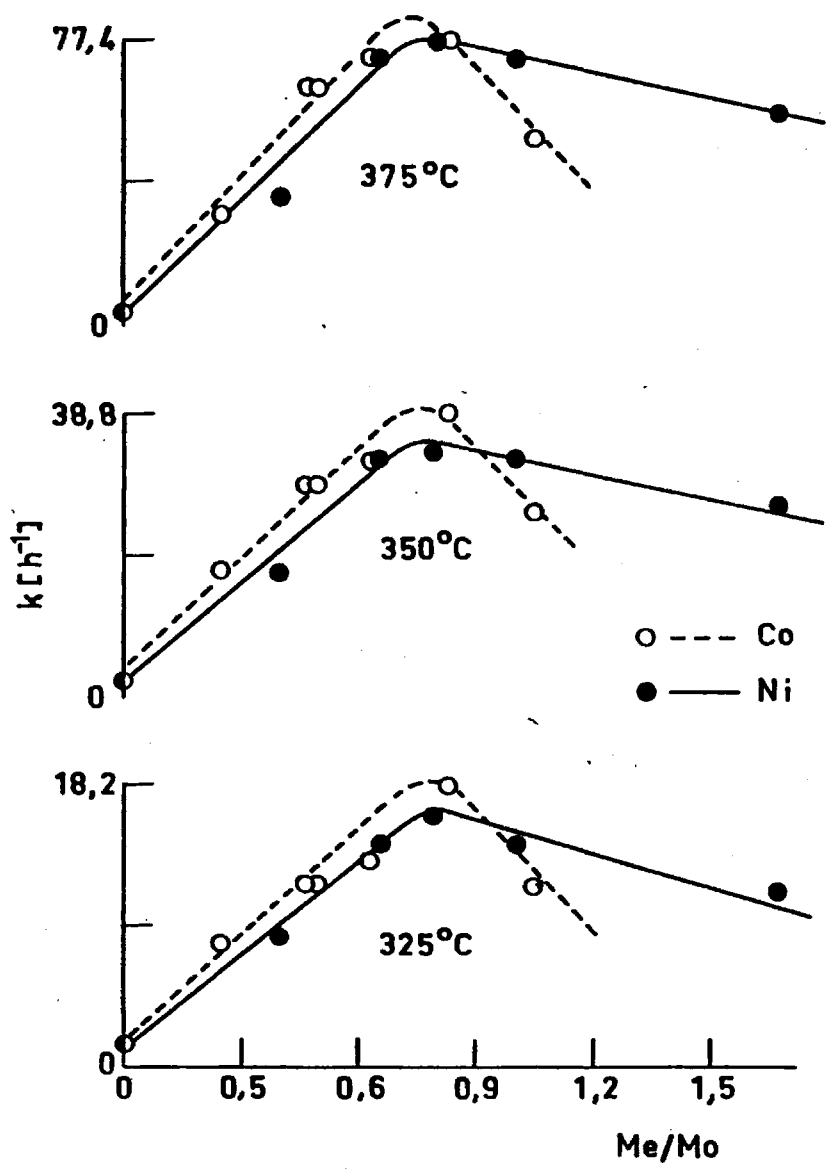


Fig.19

mas catalíticas se realizó un estudio exploratorio sobre la variación de la actividad para la desulfuración de gasoil de un catalizador de Co-Mo al que se le incorporó óxido de potasio, magnesio, hierro, níquel o vanadio. Los criterios por los que se seleccionaron estos elementos fueron distintos: níquel y hierro por pertenecer al mismo grupo que el cobalto y tener potenciales redox distintos; potasio y magnesio por su basicidad y potencial modificación de la interacción - Mo-Al₂O₃; y vanadio por su efecto promotor de transferencia directa de hidrógeno (65).

El estudio se limitó a comparar una serie de catalizadores, - preparados de distinta manera, que contenían los elementos anteriormente citados, de forma que sus relaciones atómicas Co/Mo y X/X+Co - fueron aproximadamente constantes. Las composiciones y métodos de preparación de los catalizadores estudiados se presentan en la tabla -- XVIII.

Las medidas de actividad se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación seleccionadas previamente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla XIX. En ella se han incluido también, a efectos comparativos, otros resultados correspondientes a catalizadores que sólo contienen Mo y Co.

De la observación de los resultados de la tabla XIX el hecho más relevante que se desprende es que la incorporación del tercer elemento no originó catalizadores más activos que el homólogo de Co-Mo. El efecto promotor del Co solo sobre el Mo, independientemente de que se haya impregnado simultáneamente con el Mo (catalizadores A-3) ó - después de éste (catalizador B-13), es siempre superior que el de Co y los otros elementos conjuntamente, en los que el Co se ha sustitui

TABLA XVIII

73

Composición de los catalizadores Mo-Co/ γ -Al₂O₃ y un tercer componente X ($X_2O_3 = K_2O$, NiO, FeO, V₂O₅ y MgO)

Catal.	Area m ² /g.	% (100 g. Al ₂ O ₃)			X/X+ Co	Co/Mo
		MoO ₃	CoO	X_2O_3		
D-2		8,7	2,4	0	0	0,53
E-1		8,6	2,4	0,48	0,24	0,54
E-2		8,6	2,4	1,08	0,27	0,54
E-3		8,5	2,4	0,47	0,27	0,54
E-4		9,0	2,5	0,79	0,24	0,54
D-3		8,8	2,8	0	0	0,61
A-39		8,9	2,3	0	0	0,49
F-1		8,7	2,4	9,47	0,25	0,51
F-2		9,1	2,3	0,64	0,23	0,49
F-3	160	8,9	2,4	0,71	0,22	0,54
A-3	173	8,9	3,1	0	0	0,67
AK		8,6	2,4	0,46	0,23	0,56
A-40		7,7	2,6	0,80	0,24	0,65
B-16		8,6	2,4	0,70	0,23	0,52
B-13		8,5	2,8	0	0	9,54

TABLA XIX

Influencia de la presencia de un tercer componente en la actividad catalítica de catalizadores de Co-Mo /-Al₂O₃ preparados por diferentes métodos.

Catalizador	Preparación	Ln A	Ea Kcal/mol	k aparente			
				300°C	325°C	350°C	375°C
D-2	Mo (H ₂ O ₂) - Co (H ₂ O)	25,1 [±] 0,3	26,6 [±] 0,3	-	13,7	34,1	77,4
E-1	K (H ₂ O) - Mo (H ₂ O ₂) - Co (H ₂ O)	22,6 [±] 1,9	24,5 [±] 2,4	3,0	8,3	21,1	32,9
E-2	V (H ₂ O) - Mo (H ₂ O ₂) - Co (H ₂ O)	22,2 [±] 1,9	23,6 [±] 2,4	4,6	11,4	26,0	46,5
E-3	Mg (H ₂ O) - Mo (H ₂ O ₂) - Co (H ₂ O)	22,6 [±] 2,4	24,7 [±] 1,9	4,4	9,1	24,2	60,4
E-4	Ni (H ₂ O) - Mo (H ₂ O ₂) - Co (H ₂ O)	22,0 [±] 1,3	23,7 [±] 1,5	5,8	11,9	28,9	58,8
D-3	Mo (H ₂ O ₂) - Co (H ₂ O)	25,3 [±] 0,8	26,8 [±] 1,0	-	17,0	40,5	96,8
A-39	MoCo (H ₂ O)	-	27	-	(~14)	33,0	(~82)
F-1	MoCo (H ₂ O) - K (H ₂ O)	-	26	-	16,9	40,5	(~95)
F-2	MoCo (H ₂ O) - Fe (H ₂ O)	25,4 [±] 1,1	26,9 [±] 1,3	-	15,2	39,2	87,2
F-3	MoCo (H ₂ O) - Ni (H ₂ O)	-	-	-	-	37,1	-
A-3	MoCo (H ₂ O)	27,9 [±] 1,7	29,8 [±] 2,4	-	18,6	54,3	12,8
A-K	K (H ₂ O) - MoCo (H ₂ O)	22,1 [±] 2,4	23,2 [±] 2,9	6,3	13,3	27,6	66,6
A-40	MoCoNi (H ₂ O)	-	-	-	-	37,1	-
B-16	Mo (H ₂ O) - CoNi (H ₂ O)	26,8 [±] 1,6	28,8 [±] 2,1	-	13,6	32,4	88,3
B-13	Mo (H ₂ O) - Co (H ₂ O)	24,5 [±] 0,5	26,1 [±] 0,6	-	13,3	32,5	72,5

parcialmente por el tercer componente, ya sea antes de la impregnación del Mo (serie E) ó bien después (serie F). El hecho, ya expuesto anteriormente, de que la co-impregnación del Mo y Co da mejores resultados que la doble-impregnación de estos elementos, parece también -- desprenderse de la comparación de las series E y F, pues los catalizadores de la serie F son más activos que los de la E. Este efecto parece ser independiente del elemento.

Otro hecho importante a destacar, es que la impregnación de la alúmina con otro elemento antes de la del Mo hace disminuir la actividad. Esto se aprecia claramente al comparar los tres catalizadores de potasio: E-K, F-l y A-K.

La disminución de actividad es más acentuada si el Mo y Co se impregnan separadamente, caso del E-l, que si se hace en una sola etapa, caso del A-K. Estos resultados están de acuerdo con lo señalado -- generalmente en la literatura respecto a la impregnación del Mo y Co, en el sentido de que la actividad es mayor si el Co se impregna después del Mo. La explicación debe estar en el hecho de que el Co cuando se deposita solo sobre la alúmina lo hace en forma de cristales grandes, pero si previamente se impregnó Mo, éste ejerce un efecto promotor dispersante sobre el Co (24).

El efecto negativo que se observa en el K, cuando este elemento se deposita antes que el Mo y Co, debe estar relacionado con una disminución de la interacción $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$, por eliminación de los grupos OH^- de la alúmina. Esto daría lugar, a su vez, a una menor dispersión del MoO_3 o a la formación de CoMoO_4 , como sucede en el caso de la sílice (24). Si se adiciona Mg en vez de K cabe esperar un comportamiento similar, aunque no tan acentuado, ya que la basicidad es menor. Los

resultados del catalizador E-3 apoyan esa idea. En cuanto al catalizador E-2, que contiene V, no disponemos de una explicación satisfactoria.

Se observa también, al comparar el catalizador A-40 con los catalizadores F_1 , F_2 y F_3 , que cuando el tercer componente (K, Fe ó Ni) se incorpora después del Mo y Co, se produce un ligero aumento de la actividad, pero que es, desde luego, muy inferior a la que presenta el A-3 que tiene el mismo contenido total en fase activa. Es muy probable que la incorporación de estos u otros elementos que describen ciertas patentes se haga para mejorar la función hidrogenante o para disminuir las reacciones de craqueo, más que para aumentar las reacciones de hidrogenólisis de los compuestos sulfurados.

Al comparar el comportamiento catalítico de los tres últimos catalizadores de la tabla XIX se aprecia, nuevamente, que al co-impregnar el Mo, Co y Ni (catalizador A-40), al menos a 350°C , la actividad es superior que al impregnar primero el Mo y luego el Co y Ni juntos (catalizador B-16). También se observa que si bien a 325 y 350°C la actividad de los catalizadores B-16 y B-13 son muy similares, a 375°C , sin embargo, la actividad del B-16 es algo superior a la del B-13. A la vista de estos resultados y dado que algunos catalizadores de HDS comerciales contienen conjuntamente Ni y Co se consideró interesante estudiar más detalladamente el sistema catalítico Ni-Co-Mo/ γ - Al_2O_3 . Se preparó, entonces, una serie de catalizadores que tenían igual porcentaje de Mo y variable el de Co y Ni, de tal forma que la suma en átomo.-gramo, de ambos promotores fuese constante. Estos catalizadores son los que se muestran en la tabla XX, junto a los resultados de actividad a tres temperaturas de reacción y que se han representado en la

Catalizador	g. x 100 g. Al ₂ O ₃			Ni/Ni+Co	Ln A	E Kcal/mol	k aparente		
	MoO ₃	NiO	CoO				325°C	350°C	375°C
B-13	8,5	0	2,80	0	24,6 [±] 0,4	26,1 [±] 0,4	13,3	32,5	72,5
B-17	8,6	0,31	2,61	0,10	24,3 [±] 0,7	25,7 [±] 0,9	14,7	35,2	79,8
B-16	8,6	0,70	2,40	0,23	26,8 [±] 1,1	28,8 [±] 1,4	13,6	32,4	88,3
B-18	8,7	1,6	1,70	0,48	22,9 [±] 0,1	24,0 [±] 0,1	15,2	34,1	72,5
B-2	8,5	2,9	0	1,0	23,3 [±] 1,3	24,5 [±] 1,6	14,7	31,8	72,4

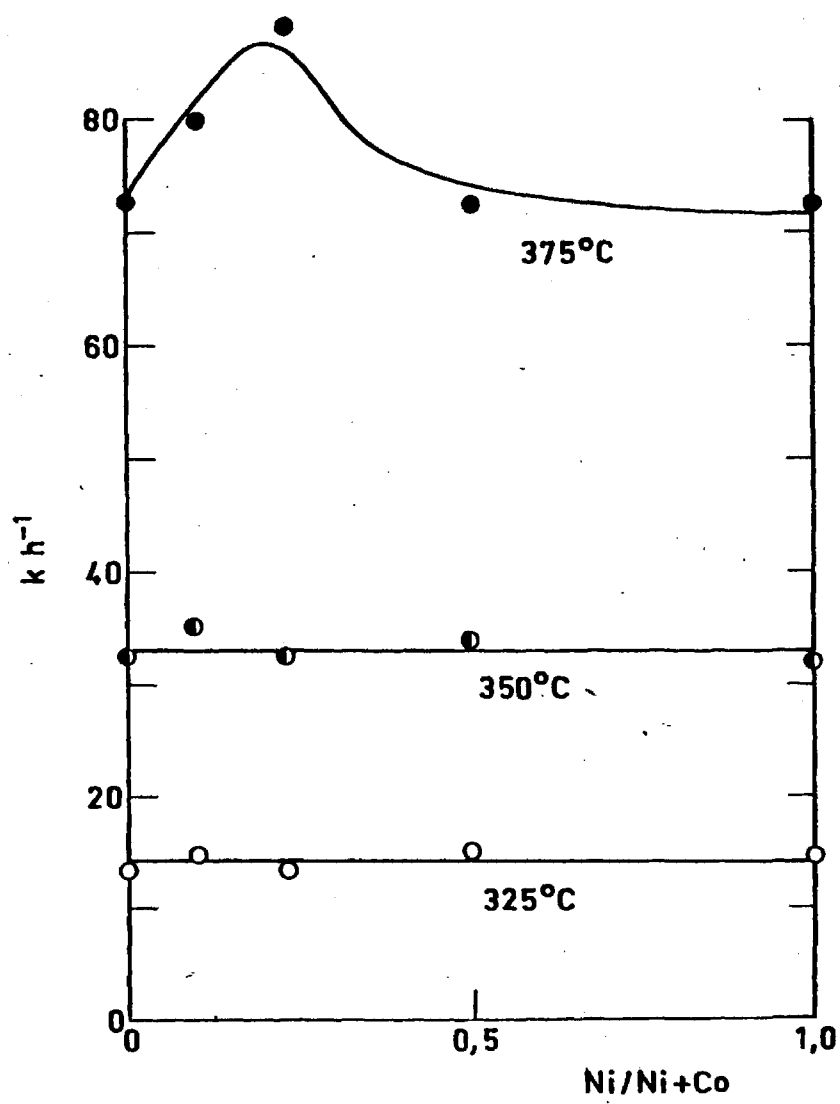


Fig. 20

figura 20. En ella se observa que la actividad a 325 y 350°C permanece prácticamente constante al variar la relación atómica Ni/Ni+Co entre cero y uno, sin embargo a 375°C pasa por un máximo a una relación aproximada a 0,2. Esta diferencia de comportamiento catalítico con la temperatura de reacción es consecuencia de las variaciones de la energía de activación y factor preexponencial de estos catalizadores.

IV. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

IV. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

En este capítulo se exponen los resultados correspondientes a las técnicas utilizadas para la caracterización de la forma oxidada, precursora de los catalizadores finales. Estas técnicas han sido: difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopía laser Raman, quimisorción de oxígeno, solubilización en medio amoniacal, propiedades magnéticas, espectroscopía de reflectancia difusa y, finalmente, espectroscopía IR.

IV.1. DIFRACTOMETRIA POR RAYOS X.

La difracción de rayos X es una técnica de mucha utilidad en la caracterización de catalizadores en general. En el caso particular de catalizadores soportados la utilidad de esta técnica está limitada. La identificación en el catalizador soportado de líneas de difracción iguales a las de compuestos puros es una evidencia inequívoca de la presencia en el catalizador de una fase análoga a la del compuesto puro. Sin embargo, lo contrario, la ausencia de líneas de difracción iguales a las del compuesto puro, no es una prueba de que una especie química esté ausente en la superficie del catalizador.

Si se trata de óxidos y sulfuros soportados sobre alúmina, la técnica de difracción de rayos X está limitada a tamaños de partícula superiores a los 40\AA (19), pues con tamaños inferiores a ese valor no se obtienen líneas de difracción distinguibles de las anchas bandas que da el soporte. La presencia de una fase muy dispersa o bien de cristales pequeños sobre una superficie no son detectados por esta técnica. También, si la fase es altamente desordenada (amorfa) no se obtienen líneas agudas, aunque algunas líneas anchas se pueden detectar sobre las de la alúmina.

Es así por lo que en muchos estudios sobre catalizadores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 en los que se ha utilizado la difracción de rayos X, se han obtenido resultados negativos. Generalmente los difractogramas de rayos X no mostraron bandas discernibles que se pudieran atribuir a alguna fase de molibdeno o cobalto.

A pesar de lo anteriormente expuesto y dado que en algunos estudios sobre óxidos soportados (57) se ha utilizado, con relativo éxito, la difracción de rayos X, se consideró conveniente estudiar con esta técnica alguno de los catalizadores que se han dado en los capítulos anteriores. Las medidas se hicieron con el propósito de detectar alguna posible fase presente y, también, para estimar la dispersión de éstas.

Utilizando el difractómetro Philips PW 1130.00, cuyas características técnicas se dan en el apartado II.5.6., se estudiaron 25 --- muestras diferentes, que incluían catalizadores bi- y tricomponentes, con distintos porcentajes de óxidos, diferentes métodos de preparación y las dos alúminas utilizadas. De las muestras estudiadas la de mayor porcentaje de fase activa contenía 15,0% MoO_3 y 15,9% NiO ; su difractograma se muestra en la figura 21.

Se ve en ella que no es posible distinguir ninguna banda. Este resultado, negativo desde el punto de vista de identificación de fases, como cabría esperar, es, sin embargo, una buena prueba del alto grado de dispersión que alcanzan estos óxidos metálicos al ser depositados sobre alúmina, utilizando los métodos de impregnación anteriormente descritos.

IV.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA

El uso de la microscopía electrónica en el estudio de cataliza-

10

20

30

40

50

Fig. 21

dores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 no se ha extendido suficientemente, debido - quizá al alto grado de dispersión que alcanzan estos sistemas, lo cual impide observar fases claramente definidas. La combinación de esta técnica con otras, tales como la A.E.M. (analytical electron microscopy) ha permitido recientemente (24), sin embargo, aportar importante información sobre las características texturales, dispersión y estado químico de los óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre Al_2O_3 y también sobre SiO_2 .

Al estudiar por microscopía electrónica alguno de los catalizadores mostrados en esta Memoria, preparados por diferentes métodos y con diferente composición, sólo se observó unos pequeños cristales en forma de aguja y algunas zonas oscuras en las que no se pudo reconocer ninguna forma cristalina.

De acuerdo con el trabajo recientemente publicado por Delannay y col. (24) unos cristalitos en forma de aguja observados por ellos corresponden, sorprendentemente, a molibdato de calcio (CaMoO_4).

El origen de la contaminación del calcio es desconocida. Es posible, sin embargo, que el soporte contenga trazas de calcio, el cual reaccionaría con el molibdeno, durante el proceso de preparación, originando CaMoO_4 .

En nuestras muestras no nos es posible conocer la naturaleza de los cristalitos en forma de aguja, sin embargo, apuntamos que podrían ser, igual que en las muestras de Delannay, cristales de CaMoO_4 .

IV.3. ESPECTROSCOPIA LASER RAMAN

Recientemente se ha utilizado por primera vez la espectroscopía laser Raman (21, 22, 23) en la caracterización de catalizadores de hidrosulfuración. Valiosísima información sobre los catalizadores de -

Mo-Al₂O₃ y Co-Mo/ γ -Al₂O₃ se ha obtenido aplicando esta técnica (21, 22, 23). Así, por ejemplo, Medena y col. (22), trabajando con catalizadores de cobalto y molibdeno impregnados sobre dos alúminas de distinta área, detectaron varias fases: MoO₄⁼ mono y polimérico, Al₂(MoO₄)₃ sub-superficial, óxido de cobalto, molibdato de cobalto, "MoO₃ -libre" y aluminato de cobalto. En trabajos aparecidos casi simultáneamente, otros autores (23) han observado una concordancia bastante satisfactoria en la asignación de las bandas encontradas.

Sin embargo, aún cuando la espectroscopia laser Raman se presenta, en principio, como una técnica muy prometedora en la identificación de óxidos soportados, por el momento su campo de aplicación está limitado a aquellas muestras en las que la fluorescencia es baja. Este fenómeno, la fluorescencia, ha sido detectado en la mayoría de los estudios hechos sobre catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ y Mo-Co/ γ -Al₂O₃. El origen de ella es, sin embargo, dudoso y varias hipótesis se han propuesto (66). Así, por ejemplo, Knözinger (23) lo atribuye a la presencia de grupos OH⁻ superficiales, basándose en la observación de que la fluorescencia disminuía después de la impregnación de la alúmina con la correspondiente sal de molibdeno y ello lo relacionó con la eliminación de gran parte de los grupos OH⁻ superficiales de la Al₂O₃, durante la preparación de los catalizadores soportados, por reacción con el para-molibdato de amonio. Por el contrario, Medena y col. (22) disminuyeron la fluorescencia de sus muestras, impregnadas sobre una alúmina Ketjen, por tratamiento en atmósfera de oxígeno durante 17 horas a 600°C.

En nuestro estudio se registraron los espectros Raman de muestras con diferentes porcentajes de fase activa, distinto promotor y -

con ambas alúminas, sin que se pudieran distinguir bandas, debido a la alta fluorescencia que presentaron las muestras. Se probó, entonces, - con muestras sometidas previamente al tratamiento térmico propuesto - por Medena y col. (22), y se logró que la fluorescencia disminuyera sustancialmente. En estas condiciones se detectó, sin embargo, sólo un leve hombro alrededor de 950 cm^{-1} . Esta es la banda más intensa observada en todos los trabajos y ha sido atribuida a un "molibdato-octaédrico-bidimensional" (22) y también a un "pseudo grupo octaédrico- MoO_6 " (21). En cualquier caso, el origen de esta banda a 950 cm^{-1} es la vibración Mo-O . Cotton y Wing (67) dan un rango de frecuencia de vibración Mo-O_t de $1046\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ mientras que para la Mo-O_o de $946\text{--}820\text{ cm}^{-1}$.

Se deduce, pues, de lo dicho en los párrafos anteriores, que si bien la espectroscopía laser Raman puede ser una técnica de gran utilidad en la detección de óxidos soportados, su futuro está limitado y - condicionado a que se aclare el origen de la fluorescencia y pueda - ser eliminada o reducida.

IV. 4. QUIMISORCIÓN DE OXIGENO.

La superficie activa de los óxidos metálicos soportados se ha - determinado para una serie de catalizadores (tabla XXI) mediante el - método descrito anteriormente (apartado II.5.5.) de quimisorción selectiva de oxígeno a baja temperatura. El análisis químico de estos catalizadores muestra que poseen contenidos de molibdeno (expresado como MoO_3) superiores al 8,0% en peso, excepto en dos: los denominados --- AlO-EXT y A29-EXT, cuyo contenido en MoO_3 después del tratamiento de - extracción con una disolución amoniacal quedó reducido al 1,1 y 3,0% , en peso de MoO_3 , respectivamente. No todos estos catalizadores contie nen cobalto ó níquel, sólo algunos de ellos tienen el segundo com

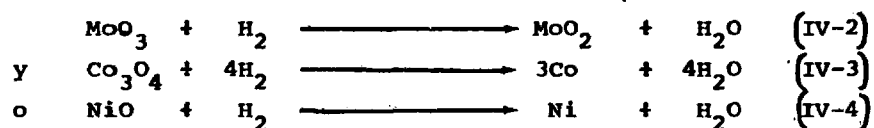
ponente, en cuyo caso los contenidos oscilan entre 3.6 y 4.3 % en peso. Conviene señalar que tales porcentajes se han referido a 100 g de soporte seco.

En la tabla XXI se resumen las cantidades de oxígeno quimisorbido en monocapa a -195°C sobre los catalizadores previamente reducidos. También se determinaron los contenidos de agua molecular y los grados de reducción (en atmósfera de hidrógeno y mediante el método gravimétrico). Los contenidos de "humedad" dependen marcadamente de las condiciones del medio de conservación de los catalizadores, si bien queda patente el excesivo contenido del catalizador A-10-EXT.

Los grados de reducción se han determinado por la ecuación:

$$\alpha = \Delta W_e / \Delta W_t \cdot 100 \quad (\text{IV-1})$$

donde: α , es el grado de reducibilidad, expresado en %, ΔW_e es el cambio de peso total registrado al final de la reducción y ΔW_t , el cambio de peso teórico esperado para la reducción cuantitativa del Mo (VI) a Mo (IV) y del Co (II) a Co metálico, o del Ni (II) a Ni metálico, de acuerdo con las expresiones siguientes:



Los grados de reducción determinados son superiores al 95% para los catalizadores que contienen solamente Mo (VI). En cambio para aquellos catalizadores que contienen un segundo componente, Co ó Ni, el cálculo de la reducibilidad no es posible verificarlo en un solo paso mediante el sistema gravimétrico; por esta razón, el grado de reducción del tercer componente se calculó suponiendo cuantitatividad

en la etapa (IV-2) y asignando la diferencia de pesos a esta etapa y a un avance parcial de las (IV-3) ó (IV-4). Los resultados muestran un progreso más acusado de la reducción en los catalizadores que contienen níquel con respecto a los de cobalto: estas diferencias pueden radicar en las distintas energías de activación de la reacción de reducción de las fases "óxido libre". Para catalizadores de Co/Alúmina Sinhamahapatra y Sharma (68) han concluido la necesidad de emplear -- temperaturas de reducción superiores a 490°C , siempre que el propio soporte no haya sido modificado por ningún tratamiento previo (alcali nización, cloración, etc.). En cambio, para los catalizadores que contienen NiO soportado sobre alúmina, un tratamiento en atmósfera de hidrógeno a 450°C resulta adecuado para conseguir la reducción del óxido másico (69).

Un punto interesante que cabe mencionar es el grado de reducción casi unidad alcanzado en los catalizadores AlO-EXT y A29-EXT, solamente con mono y polimolibdatos. Este hecho puede interpretarse en términos de la facilidad con que puede reducirse la fase "óxido residual" cuando no existe fase tridimensional de molibdato libre. Ello resulta totalmente coherente con la existencia de estos molibdatos superficiales y bidimensionales, determinados por espectroscopía Raman (22).

En la citada Tabla XXI también se recogen los valores de las cantidades de oxígeno quimisorbido en monocapa sobre los catalizadores reducidos, aplicando el mencionado método de Parekh y Weller (31). El área equivalente del óxido de molibdeno AME se determina como cociente entre estas cantidades y la cantidad de oxígeno empleado en recubrir la unidad de superficie (IV-5).

TABLA XXI

Quimisorción de oxígeno

Catalizador	% (100 g. Al_2O_3)			H_2O %	reducción %	ΔmO_2 mg./g cat.	AME m^2/g	S_{BET} m^2/g
	MoO_3	NiO	CoO					
A-10	8,2	-	-	6,94	96	4,48	39,4	138
A-29	14,3	-	-	2,35	94,4	8,40	73,9	137
A-9	8,5	-	3,8	5,00	(a) 67,6	3,78	33,3	145
B-14	8,5	-	3,9	1,60	(a) 32,9	3,92	34,5	136
A-13	8,7	4,3	-	3,32	(a) 81	3,84	33,8	136
B-3	8,5	3,6	-	4,02	(a) 88	3,75	33,0	143
A10-EXT	1,1	-	-	14,50	100	3,70	32,6	140
A29-EXT	3,0	-	-	7,18	98	6,00	52,9	151

(a) Asumiendo que la reducción del molibdeno es de un 100%

$$AME = \Delta mO_2 / \alpha \quad (IV-5)$$

siendo: AME, la superficie ocupada por el óxido metálico sobre el soporte; ΔmO_2 , la cantidad de oxígeno quimisorbido en monocapa, expresada en mg de O_2 por cada gramo de catalizador; y α , el número de mg de O_2 necesarios para recubrir $1 m^2$ de superficie de óxido. Este factor α , determinado sobre trióxido de molibdeno másico, con una superficie específica comprendida entre 50 y 60 m^2/g , tiene un valor de ---- 0,1134 mg O_2/m^2 (70), que corresponde a un área por molécula de oxígeno quimisorbida de 47 \AA^2 , bastante más elevada de los 14 \AA^2 asignados a la molécula de O_2 en adsorción física. Este resultado está completamente de acuerdo con el obtenido por Parekh y Weller (31), 0,1050 mg O_2/m^2 , sobre muestras de MoO_3 másico con una superficie específica más baja: 7 - 15 m^2/g .

En los diferentes catalizadores con contenidos de MoO_3 comprendidos entre 8,2 y 8,7 %, las cantidades de oxígeno quimisorbido no varían de forma apreciable, en cambio, cuando este contenido es de 14,3% el aumento de Δm de oxígeno es considerable. En una representación gráfica de las cantidades de oxígeno quimisorbido en monocapa sobre estos catalizadores en función de los contenidos de trióxido de molibdeno se obtiene una línea recta. Un comportamiento análogo ha sido observado en catalizadores de MoO_3/SiO_2 (70).

Estos resultados parecen indicar que la variación del AME es independiente de la presencia del promotor y sólo es función del contenido de molibdeno. Dos opciones se sugieren para explicar estos resultados: una sería que el promotor no ejerza un efecto dispersante sobre el molibdeno y la otra que el molibdeno esté ya en forma de "monocapa interrumpida" (31) y por tanto, la incorporación del cobalto ó níquel no -

pueda aumentar la dispersión del mismo.

Entonces, con el propósito de examinar cual de las dos explicaciones es más probable, a los catalizadores A-10 y A-29 se les extrajo con disolución amoniacal el " MoO_3 -libre" (32) y una vez determinado -- por absorción atómica el porcentaje de molibdeno extraído, previo tratamiento a 550°C de reducción posterior, se les sometió nuevamente al proceso de quimisorción de oxígeno.

Se observa en la tabla XXI que la cantidad de oxígeno quimisorbido por estos catalizadores (A10-EXT y A29-EXT) es "anormalmente" alta, de forma que incluso se llegan a alcanzar áreas equivalentes de molibdeno muy próximas a las obtenidas en estos catalizadores antes de la extracción.

De acuerdo con estos resultados el molibdeno de los catalizadores antes de la extracción no puede encontrarse exclusivamente en forma de "monocapa-interrumpida" ya que de ser así, después de extraer aproximadamente un 90% del molibdeno (de acuerdo con los datos del análisis) el AME debería haber disminuido en un porcentaje similar. En consecuencia se deduce que antes de la extracción de la mayor parte del molibdeno, éste debe encontrarse en forma de pequeños cristales de MoO_3 (extraíbles con NH_4OH) y una pequeña parte interaccionando fuertemente con el soporte (no extraíbles con amoníaco). El hecho de que después de la extracción el AME disminuya ligeramente queda, pues, explicado si se tiene en cuenta que en los cristales de MoO_3 sólo una pequeña parte -- del molibdeno es superficial y, por tanto, accesible a la quimisorción de oxígeno.

A la vista de estos resultados es posible apuntar, por tanto, -- que en los catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co(Ni)-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ parte

del molibdeno se encuentra en forma de cristales de MoO_3 y que la dispersión de esta fase no se altera en presencia de promotor.

No obstante también es posible que la cantidad de oxígeno quimisorbido por los catalizadores A10-EXT y A29-EXT sea "anormalmente" alta porque el propio hecho de la extracción modifique, en alguna extensión, la coordinación del molibdeno no extraído, resultado así especies superficiales capaces de quimisorber oxígeno con una estequiometría elevada. Sin embargo esta última posibilidad no tiene, con la evidencia experimental acumulada, argumentos que permitan, por el momento, su comprobación o exclusión. Creemos, sin embargo, que la primera explicación es más probable y los resultados obtenidos por otras técnicas se ajustan satisfactoriamente a una superficie del catalizador en la que coexiste la "monocapa-interrumpida", de polimolibdatos superficiales, con cristales de MoO_3 .

IV.5. SOLUBILIZACION EN SOLUCION AMONIAL

Una disolución amoniacal al 3% permite extraer de los catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no sulfurados, el molibdeno que pudiese estar como " MoO_3 -libre" o no interaccionando fuertemente con la alúmina; así el que esté más fuertemente unido a la alúmina.

En el caso de catalizadores de $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en su forma oxidada, es extraíble con amoníaco, además del " MoO_3 -libre", el molibdeno que pudiese estar como molibdato de níquel o cobalto y también en forma de algún otro oxo-molibdato soluble en amoníaco al 3%.

Utilizando muestras de CoMoO_4 y NiMoO_4 preparadas en el laboratorio e identificadas por difracción de rayos X, se comprobó que estas especies son solubles en amoníaco al 3%. Igualmente se hizo con los óxidos de níquel y cobalto, verificando que ambos son insolubles.

n consecuencia, al tratar los catalizadores de Ni(Co)-Mo/ γ -Al₂O₃ con una disolución amoniacal al 3%, cabe esperar que el Co ó Ni extraíble será aquel que esté como CoMoO₄ ó NiMoO₄ y/o aquel que estuviese como un posible oxo-molibdato no estequiométrico.

A continuación se muestran los resultados de la extracción con la mencionada disolución amoniacal de algunos de los catalizadores preparados en este trabajo. Las muestras estudiadas se han separado, con fines prácticos, en dos grupos: Mo/ γ -Al₂O₃ y Ni(Co)-Mo/ γ -Al₂O₃. En este mismo apartado se muestra, también, el efecto que tiene el proceso de extracción sobre la actividad catalítica.

IV.5.1. Catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃.

En las condiciones ya señaladas se hizo la extracción parcial - del molibdeno de algunos catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃ impregnados -- por diferentes métodos. Los catalizadores estudiados se muestran en la tabla XXI, junto a la composición antes y después de la extracción.

TABLA XXII

Solubilización en NH₄OH de catalizadores de Mo/ γ -Al₂O₃.

Catalizador.	% MoO ₃ . (100g Al ₂ O ₃)		
	Antes de extracción	extraído	Después de extracción (b)
A-17- Mo (H ₂ O)	6,9	5,9	1,0
A-10- Mo (H ₂ O)	8,2	7,1	1,1
A-22- Mo (H ₂ O)	11,3	9,4	1,9
A-29- Mo (H ₂ O)	14,3	11,3	3,0
(a) A-41- Mo (H ₂ O)	8,5	6,7	1,8
D-5-Mo (H ₂ O ₂)	8,7	7,2	1,5
C-5-Mo (NH ₄ OH)	8,5	7,6	0,9
(c) G-1-Mo (H ₂ O)	8,5	6,9	1,6

(a) Alúmina de Echevarría; (b) por diferencia; (c) Catalizador preparado por adsorción (53).

Los resultados obtenidos con los catalizadores preparados por el método A y utilizando la alúmina Girdler se han representado en la figura 22. En ella se puede ver que a medida que crece el contenido total de molibdeno del catalizador también crece la cantidad de "MoO₃-libre" y combinado, si bien con diferente pendiente. Un comportamiento similar fue observado por Giordano y col. (32). De acuerdo con estos resultados, en el intervalo de concentraciones de molibdeno estudiado, cuanto mayor es el porcentaje de molibdeno, mayor es también el molibdeno que está en forma de "monocapa-interrumpida" y Al₂(MoO₄)₃ (no extraíbles), así como también el que está como cristales de MoO₃ (extraíbles).

Se observa también en dicha tabla que el catalizador A-41, preparado utilizando la alúmina de Echevarría, tiene una mayor fracción de molibdeno interaccionando con la alúmina (1,8g de MoO₃ x 100 g Al₂O₃) que el homólogo preparado usando la alúmina Girdler, A-10 (1,1g de MoO₃ 100g Al₂O₃). Esta diferencia se debe entender como una consecuencia del hecho de que ambas alúminas tienen distintas áreas y, obviamente, aquella que tiene más área, debe tener un mayor número de centros de interacción por unidad de peso y, por tanto, la fracción de molibdeno que está en forma de "monocapa-interrumpida" debe ser mayor. Ahora bien, la cantidad de molibdeno interaccionado con la alúmina por metro cuadrado de superficie es sólo levemente mayor en la alúmina nacional (7,5.10⁻⁵ g MoO₃/m² de Al₂O₃) que en la Girdler (5,9.10⁻⁵ g MoO₃/m² de Al₂O₃); esta diferencia puede interpretarse como debida a la ligera mayor acidez por metro cuadrado que presenta la alúmina nacional, a la temperatura a la cual se realiza la impregnación (véase tabla XIII).

En relación al medio de impregnación se observa también, en la tabla XXII, que, tal como se apuntó en el apartado III.2.2.2., al di-

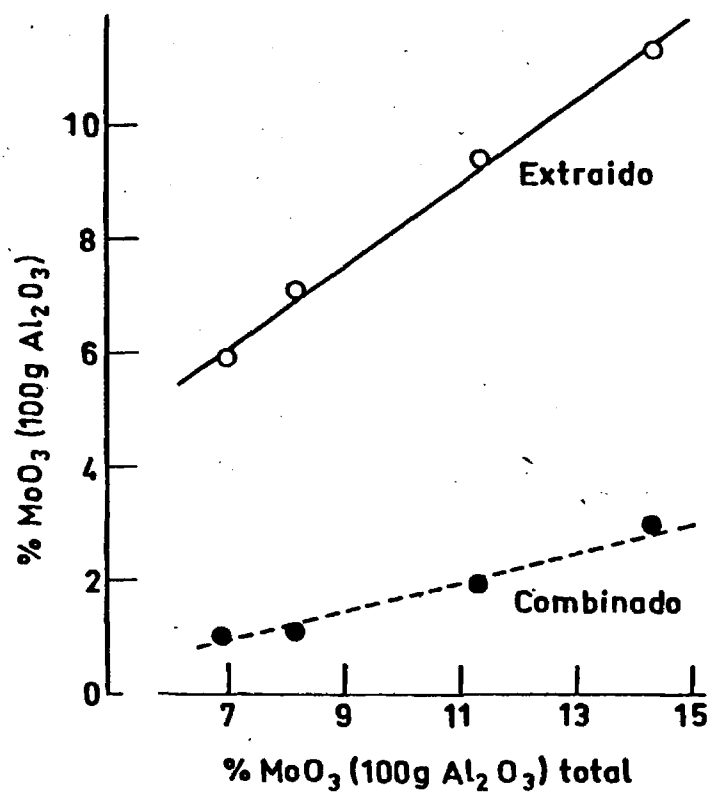


Fig. 22

solventar el PMA en NH_4OH (C-5) se produce una neutralización de los centros ácidos, con la consiguiente disminución de la interacción del molibdeno con la alúmina, tal como se manifiesta en el hecho de que la fracción de molibdeno que permanece unido a la alúmina es menor que - en el catalizador A-10, en el cual el PMA se disolvió en H_2O a pH 5,33. Este fenómeno fue observado también por Sonnemans y Mars (9), en el sentido de que la fracción de molibdeno adsorbido por la alúmina es menor a pH básicos. Por el contrario, al utilizar agua oxigenada se incrementa la interacción molibdeno alúmina, tal como era de esperar de las consideraciones hechas en el apartado III.2.2.2.

En vista de que la fracción de molibdeno que está como "monocapa-interrumpida" es dependiente del método de impregnación y del soporte, se pensó en preparar un catalizador utilizando el método de adsorción (53), con el propósito de alcanzar la máxima dispersión. Este catalizador (G-1) muestra que, al igual que en los catalizadores preparados por los otros métodos, la fracción de molibdeno en forma de polimolibdatos superficiales es sólo una parte minoritaria, aunque al emplear el método de adsorción se alcance una mayor fracción de molibdeno en la "monocapa-interrumpida".

IV.5.2. Catalizadores de $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se estudió la solubilización de dos series de catalizadores de $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las que el contenido total de molibdeno era prácticamente constante, próximo al 8,5% (expresado como MoO_3), preparados por doble- y co-impregnación y también otras dos series homólogas de $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. También se muestran los resultados de solubilización obtenidos con dos catalizadores de $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados utilizando la alúmina nacional.

La composición antes y después de la extracción, junto a los porcentajes de óxido extraído, de los catalizadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 y Co-Mo/ γ - Al_2O_3 , se dan en las tablas XXIII y XXIV, respectivamente.

Se observa primeramente que el molibdeno extraído, expresado como MoO_3 , es "prácticamente" independiente del contenido metálico, método de impregnación y promotor (Ni ó Co) y que este valor es aproximadamente $6,6 \pm 0,7$ g de MoO_3 por cada 100 g de Al_2O_3 . Lo que quiere decir, de otro modo, que en presencia del promotor la fracción de molibdeno que forma la "monocapa-interrumpida" y $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ es "prácticamente" independiente del promotor, del porcentaje del mismo y del método de preparación. Este resultado está de acuerdo con la interpretación dada a las medidas de quimisorción de O_2 , de que el promotor no altera la dispersión del molibdeno.

Dado que en la disolución de extracción con NH_4OH no se detectó nada de cobalto y prácticamente nada de níquel, se deduce que el molibdeno extraído proviene prácticamente en su totalidad de cristales de MoO_3 y que la formación de la especie $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$ prácticamente no tiene lugar. Es decir, el molibdeno y promotor están en fases distintas. Esto concuerda con los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética realizadas con los catalizadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 y que se muestran en el apartado IV.6.1.

El cobalto y el níquel no extraíbles corresponden, muy probablemente, al Co_3O_4 y al NiO respectivamente, y a los aluminatos correspondientes.

Se ve también en la tabla XXIII que en algunos catalizadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 se detectó la presencia de pequeñas cantidades de

TABLA XXIII

94

Solubilización en NH_4OH de catalizadores de $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador NQ	% total (100 g Al_2O_3)		% extraído 100 MoO_3	Al O NiO
	MoO_3	NiO		
A-10	8,2	-	7,1	0
A-11	8,1	1,0	7,1	0
A-12	8,8	2,1	7,0	0
A-5	7,5	2,8	7,4	0,008
A-13	8,7	4,3	6,8	0,028
A-14	8,5	4,9	6,6	0,061
A-15	7,6	6,1	6,5	0,116
A-16	8,3	8,9	6,6	0,239
B-1	8,4	1,7	6,7	0
B-2	8,5	2,9	6,8	0,027
B-3	8,5	3,6	6,7	0,036
B-4	8,6	4,7	6,7	0,069
B-5	8,9	7,8	6,2	0,215
(a) B-6	8,2	1,5	6,7	0,034
(a) B-9	8,6	7,9	5,7	0,394

(a) Alúmina nacional

TABLA XXIVSolubilización en NH_4OH de catalizadores de $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador Nº	% MoO_3 /100 g Al_2O_3	
	TOTAL	EXTRAIDO
A-11	8,2	7,4
A-39	9,3	6,7
A-7	9,3	6,9
A-3	8,9	6,3
A-9	8,5	6,5
A-8	8,7	6,3
B-10	8,6	6,3
B-11	8,6	6,4
B-12	8,6	6,4
B-13	8,5	6,4
B-14	8,5	6,1
B-15	8,6	6,4

níquel en la disolución de extracción con amoníaco y que, además, crece al aumentar el porcentaje de níquel de los catalizadores. La procedencia de esta especie de níquel soluble en amoníaco, podría ser NiMoO_4 ó algún otro hetero-óxido de Mo y Ni, difícil de identificar por la pequeña cantidad que de él se forma, pues, insistimos, en el catalizador con mayor contenido de Ni ello representa sólo un 3,5% del total de níquel de catalizador.

En la figura 23 se ha representado, para cada método de preparación, el porcentaje de níquel extraído, expresado como NiO, frente al porcentaje de níquel de los catalizadores (en base a 100 g de Al_2O_3). Se destaca el hecho de que la aparición de las primeras trazas de esa especie de "Ni-libre" sucede en los catalizadores con actividades próximas al máximo de las curvas de actividad frente al contenido de NiO. En el apartado IV.6.1. se muestra que estos resultados son concordantes con las medidas de susceptibilidad magnética.

Por otra parte, se observa también en la tabla XXIII que las dos muestras de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 preparadas utilizando la alúmina nacional, presentan un porcentaje de "Ni-libre" marcadamente superior al de sus homólogos preparados usando la alúmina Girdler. Es más, la formación de este "Ni-libre" se produce, según se observa, a partir de concentraciones de NiO próximas a cero. Así, pues, cabe destacar un importante aspecto de la química de los catalizadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 : la formación de las distintas fases (por ejemplo "Ni-libre") depende por una parte del método de preparación empleado, por otra del contenido de óxidos metálicos y por último del soporte.

IV.5.3. Efecto de la extracción del MoO_3 en la actividad de catalizadores Ni(Co)-Mo/ γ - Al_2O_3 .

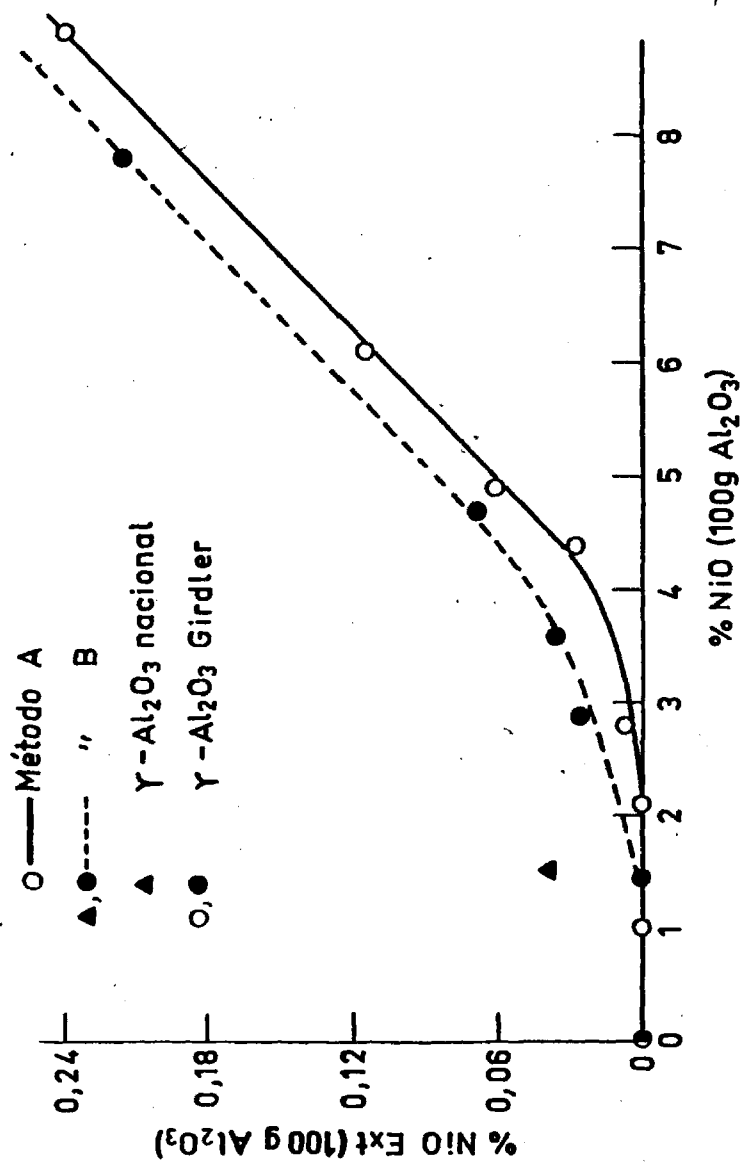


Fig. 23

Una vez conocido que el tratamiento con NH_3 al 3% produce la solubilización y extracción de los cristales de MoO_3 presentes en la forma oxidada de los catalizadores de $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es interesante determinar qué fracción de la actividad se podría atribuir a los centros activos derivados de la "monocapa-interrumpida", que permanece unida al soporte después de la extracción.

Para estudiar este efecto se sometió a dicho proceso de extracción a los catalizadores que se muestran en la tabla XXV. Se dan en ella la composición de los catalizadores tratados, su actividad catalítica medida a tres temperaturas de reacción, las energías de activación aparente y el valor medio de la relación entre las constantes de velocidad antes y después de la extracción a las tres temperaturas -- (K_{ext}/K).

Los resultados obtenidos muestran que después de la extracción del " MoO_3 -libre" la actividad disminuyó entre un 65 y un 85%, dependiendo del catalizador. Estos resultados nos indican, pues, que la fracción de molibdeno extraída (los cristales de MoO_3) es la responsable de un 65-85% de la actividad de los catalizadores antes de la extracción.

La naturaleza y actividad de los centros activos correspondientes a los cristalitos de MoO_3 y a la "monocapa-interrumpida" es discutida al final de esta Memoria.

IV.6. PROPIEDADES MAGNETICAS

En este apartado se muestran las medidas de las propiedades magnéticas de algunos catalizadores de $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por distintos métodos de impregnación, así como también la influencia que sobre ellas tiene la extracción con amoníaco de parte de sus compo

TABLA XXV

Efecto de la extracción parcial del molibdeno, sobre la actividad para
HDS de varios catalizadores

Catalizador	% (100 g Al ₂ O ₃)		k, h ⁻¹			Ea Kcal/mol	k _{ext} /k
	MoO ₃	MoO	325 °C	350 °C	375 °C		
A-8	8,7	4,8	16,7	50,5	10,1	27,8 ^{+4,8}	0,13
A8-EXT	2,4	4,8	2,10	5,50	13,8	28,9 ^{+0,7}	
A-16	8,3	8,9	11,6	23,6	39,2	19,8 ^{+2,8}	0,34
A16-EXT	1,7	8,7	3,54	8,24	14,2	20,3 ^{+2,9}	
A-14	8,5	4,9	18,3	37,2 ^{+2,0}	66,6	19,8 ^{+1,1}	0,23
A14-EXT	1,9	4,8	4,20	15,7	15,7	20,3 ^{+0,4}	

nentes.

IV.6.1. Catalizadores de $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La susceptibilidad magnética de catalizadores de $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por co-impregnación y doble-impregnación se muestran en la tabla XXVI; también se incluyen, a efecto comparativo, los valores correspondientes a muestras de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiados por Lafitau y col. (25).

En la figura 24, en la que se ha representado la susceptibilidad magnética frente al contenido de níquel, expresado como NiO , se observa que la susceptibilidad magnética de las muestras de $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con mayor contenido de níquel se desvían de la linealidad observada en las muestras de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta desviación sugiere un cambio en la distribución relativa de las especies de Ni y/o aparición de alguna nueva especie de níquel. Este cambio comienza a apreciarse a concentraciones de NiO mayores al $\sim 3,5\%$ y $\sim 5,5\%$ en los catalizadores preparados por doble y co-impregnación, respectivamente. La diferencia de comportamiento observado al variar el método de impregnación es similar al observado en el apartado IV.5.2., en relación a la detección de "Ni-libre", por lo que se puede explicar en base a los mismos criterios. Es decir, que la interacción fuerte de la alúmina y el níquel es más fácil durante la co-impregnación del Mo y Ni que cuando la impregnación del Ni se lleva a cabo después de la del Mo , previamente calcinado. - Ello explica que la redutibilidad del catalizador A-13, parece ser menor que la del B-3 (ver tabla XXI).

En las muestras con menor contenido de níquel (A-12, B-2, L_1) es posible asumir, de acuerdo con los resultados obtenidos por Cimino y col. (71) que no hay NiO y que prácticamente todo el níquel se encuen

TABLA XXVI

100

Susceptibilidad magnética de catalizadores de
 $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$

Catalizador	% (100 g. Al_2O_3)		$\chi \cdot 10^6$
	MoO_3	NiO	$\mu(\text{cgs})$
A-13	8,8	2,1	0,72
A-14	8,5	4,9	2,23
A-31	14,2	8,1	3,68
A-16	8,3	8,9	4,04
A-32	14,5	10,3	4,63
B-2	8,5	2,9	1,23
B-8	8,4	4,8	2,07
B-5	8,9	7,8	3,25
B-5'	8,9	7,8	3,10
L_1	-	3,5	1,6
L_2	-	10,0	4,8
L_3	-	20,0	9,7
Al_2O_3 (a)	-	-	-0,36

L_1, L_2, L_3 : datos tomados de ref. (25)

-- Muestras analizadas en otro laboratorio

(a) Dato tomado de ref. (25)

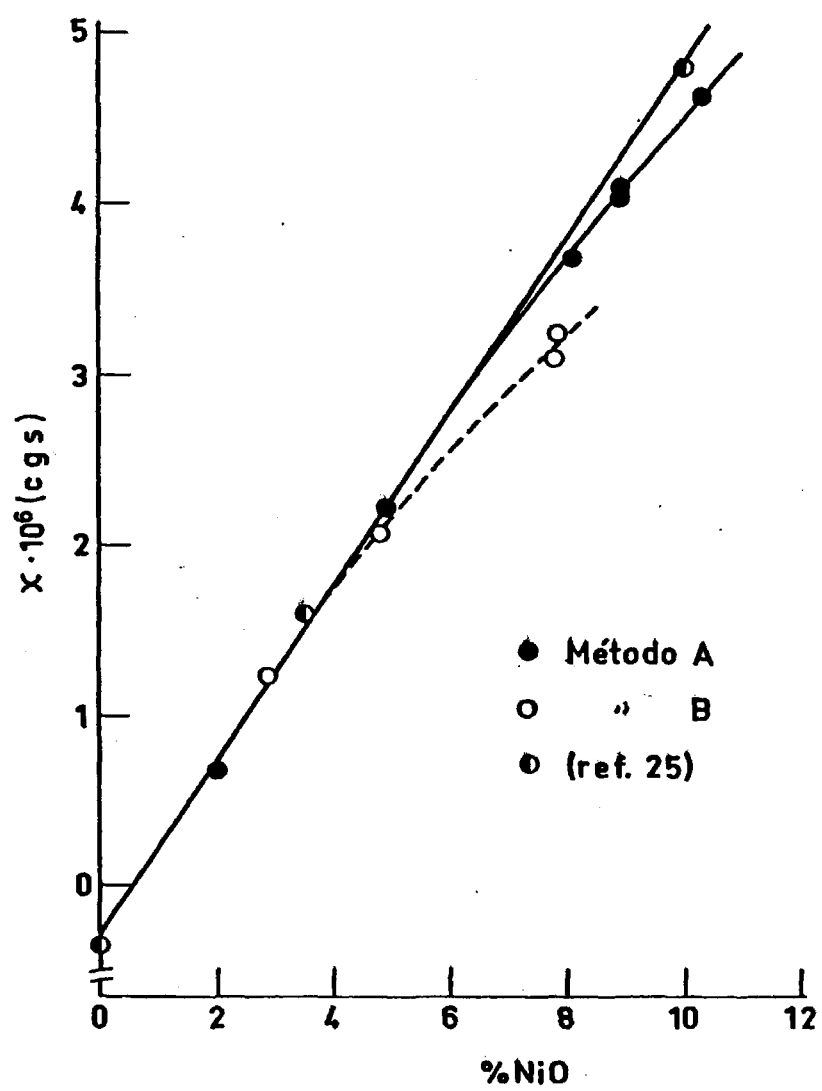


Fig.24

tra en forma de espinela superficial. Entonces, utilizando la aditividad de la constante de Curie C , se puede estimar la fracción molar de níquel en coordinación octaédrica y tetraédrica, $X(O)$ y $X(T)$, respectivamente, de la espinela superficial $NiAl_2O_4$ mediante la ecuación:

$$C_{exp.} = X(O)C(O) + X(T)C(T) \quad (IV-6)$$

en donde C_{exp} es el valor experimental de C y $C(O)$ y $C(T)$ las constantes de Curie para el Ni^{+2} en posiciones octaédrica y tetraédrica, respectivamente.

Tomando $C(O) = 1,10$ y $C(T) = 2,10$ (72) y el valor de $C_{exp.}$, los valores de $X(O)$ de los catalizadores A-12, B-2 y L_1 son 0,82, 0,80 y 0,82, respectivamente. Estos valores están en perfecta concordancia con los obtenidos por Cimino y col. (71) y muestran, además, que la coordinación del níquel en la espinela superficial no se altera por la presencia del molibdeno, ya sea cuando se co-impregna junto al níquel ó cuando se ha impregnado previamente.

Por otra parte, y en relación a las propiedades magnéticas de las muestras tratadas con solución amoniacal, se observa en la tabla XXVII que la constante de Curie C de las muestras no se altera durante el proceso de extracción con amoníaco. Este comportamiento se debe entender, en una primera aproximación, como debido a que el níquel mantiene su coordinación durante la solubilización, lo cual es perfectamente concordante con los espectros de reflectancia difusa que se muestran en el apartado IV.7.3. La coordinación del níquel es la misma antes y después de la extracción del " MoO_3 -libre", porque ambos metales parecen estar en forma de fases separados.

Es posible, por otra parte, que el catalizador B-5 tenga una

constante de Curie inferior a la del catalizador A-16, porque este último tiene una fracción menor de "Ni-libre" que el catalizador B-5.

TABLA XXVII

Propiedades magnéticas de catalizadores de Ni-Mo/ Al_2O_3 antes y después de extracción con NH_4OH .

Catalizador	% (100g Al_2O_3)		$\chi 10^6$	C_M
	MoO_3	NiO	$\mu(\text{cgs})$	MB
A-16	8,3	8,9	4,04	1,27
Al6-EXT	1,7	8,7	4,10	1,25
B-5	8,9	7,8	3,10	1,15
B5-EXT	2,7	7,6	3,21	1,14

IV.6.2. Catalizadores de Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La susceptibilidad magnética de un catalizador de Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por co-impregnación y otro preparado por doble-impregnación, antes y después de la solubilización parcial del molibdeno, se muestra en la tabla XXIII, junto a la composición de cada uno de ellos. También se muestran los valores de la constante de Curie, C, estimados en base al procedimiento que se ha descrito en el apartado II.5.9.

Al igual que en los catalizadores de Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no se -- aprecia una variación de la constante de Curie con el proceso de solubilización, por lo que al igual que en dichos catalizadores hemos de -- suponer que la coordinación del Co^{+2} es la misma antes y después del --

proceso de extracción con solución amoniacal, lo cual concuerda perfectamente con los espectros de reflectancia difusa que se muestran en el apartado IV.7.2.

TABLA XXVIII

Propiedades magnéticas de catalizadores de Co-Mo/ γ -Al₂O₃ antes y después de la extracción con amoníaco..

Catalizador	% (100g.Al ₂ O ₃)		$\chi \cdot 10^6$	C _M
	MoO ₃	CoO	$\mu(\text{cgs})$	MB
A-8	8,7	4,8	4,29	2,43
A8-EXT	2,4	4,8	4,66	2,47
B-15	8,6	4,7	3,43	2,02
B15-EXT	2,2	4,7	3,64	2,04

Se observa, sin embargo, en la tabla XXVIII una clara diferencia en la constante de Curie al comparar los dos tipos de catalizadores preparados por métodos de impregnación diferentes. Esto se debe a que, en principio, la variación de la constante de Curie depende de dos factores: (a) la presencia de diferentes fases, tales como --- Co_3O_4 (C= 1MB), CoAl_2O_4 (C(O)= 3,50 y C(T)= 2,57) ó CoMoO_4 (C= 3,54) (73) y (b) la distribución del Co^{+2} en posiciones octaédricas y tetraédricas de la espinela superficial. Es interesante, pues, examinar si la variación de la constante C obedece a la presencia de diferentes fases o a la variación de la relación Co(O)/Co(T) en la espinela super-

ficial CoAl_2O_4 . En este sentido, la presencia de CoMoO_4 en estas muestras ya ha sido descartada en el apartado IV.5.2. Por otra parte, los bajos valores de la constante de Curie sugieren que con ambos métodos de impregnación se forma Co_3O_4 , aunque obviamente en mayor concentración al impregnar en dos etapas. El color más oscuro de los catalizadores preparados por doble impregnación sugiere, asimismo, la formación de Co_3O_4 . Esta diferencia con el método de impregnación es muy probable que se deba a que al impregnar el cobalto después del molibdeno la formación de CoAl_2O_4 es menos fácil, puesto que la superficie de la alúmina está cubierta, al menos parcialmente, de molibdeno, impidiendo que el cobalto pueda interaccionar químicamente con la alúmina.

Los bajos valores de la constante de Curie sugieren también que la concentración de Co(O) en la espinela superficial no debe ser muy elevada puesto que a dicha coordinación le corresponde una constante de Curie muy elevada ($C = 3,50 \text{ MB}$) y, por tanto, en caso de que su concentración fuese elevada se habría reflejado en una mayor constante de Curie experimental.

IV.7. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Los estudios de catalizadores de $\text{Mo/V-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Co-Mo/V-Al}_2\text{O}_3$ por espectroscopía de reflectancia difusa han mostrado (19) la coexistencia de molibdeno y cobalto en posiciones octaédricas y tetraédricas. Por similitud con las especies puras el Mo(T) ha sido adscrito a una fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ superficial, mientras que el Mo(O) lo ha sido al MoO_3 y al molibdeno en forma de "monocapa-interrumpida" de polimolibdatos. Por otra parte, el Co(T) ha sido generalmente identificado con el CoAl_2O_4 superficial ó con el cobalto que está en la espinela de la alúmina, mientras que el Co(O) se ha asociado con el Co_3O_4 .

Con la finalidad de aportar mayor información sobre esta cuestión, se midieron los espectros de reflectancia difusa ultravioleta y visible (UV-V/RD) de un catalizador de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 y otro de -- Co-Mo/ γ - Al_2O_3 preparados por co-impregnación, antes y después de ser cometidos al proceso de solubilización parcial con solución amoniacal al 3%.

En las figuras 25 y 26 se muestran los espectros UV-V/RD de los catalizadores A-8 y A-16, respectivamente. Las bandas registradas a baja longitud de onda, por debajo de 350 nm, corresponden a absorciones originadas por transferencia de carga $\text{O}^- \rightarrow \text{Mo}^{+6}$ por especies Mo(T) y Mo(O) (74), mientras que las bandas por encima de 350 nm se deben a especies conteniendo Ni (II) ó Co(II) (75).

IV.7.1. Especies Mo(T) y Mo(O).

En la tabla XXIX se dan las posiciones de los máximos de absorción correspondientes a los espectros UV-V/RD de diversos compuestos - conteniendo especies Mo(T) y Mo(O) (74).

TABLA XXIX

Máximos de absorción en UV-V de compuestos de Mo(VI).

<u>Especie</u>	<u>Ejemplo</u>	<u>Absorción / nm</u>
Mo(T)	Na_2MoO_4	225, 261
Mo(O)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	225, 274, 303
	MoO_3	222, 270, 303

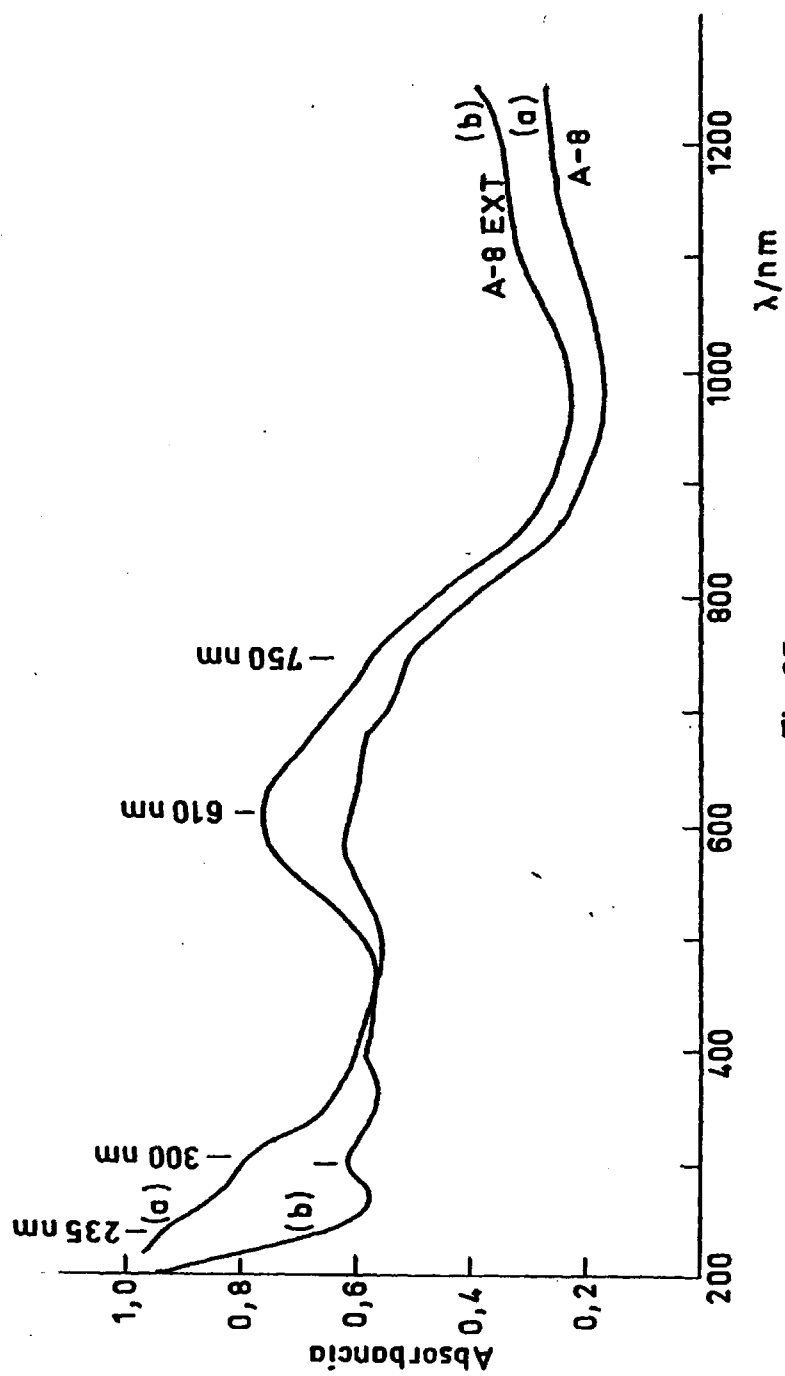


Fig. 25

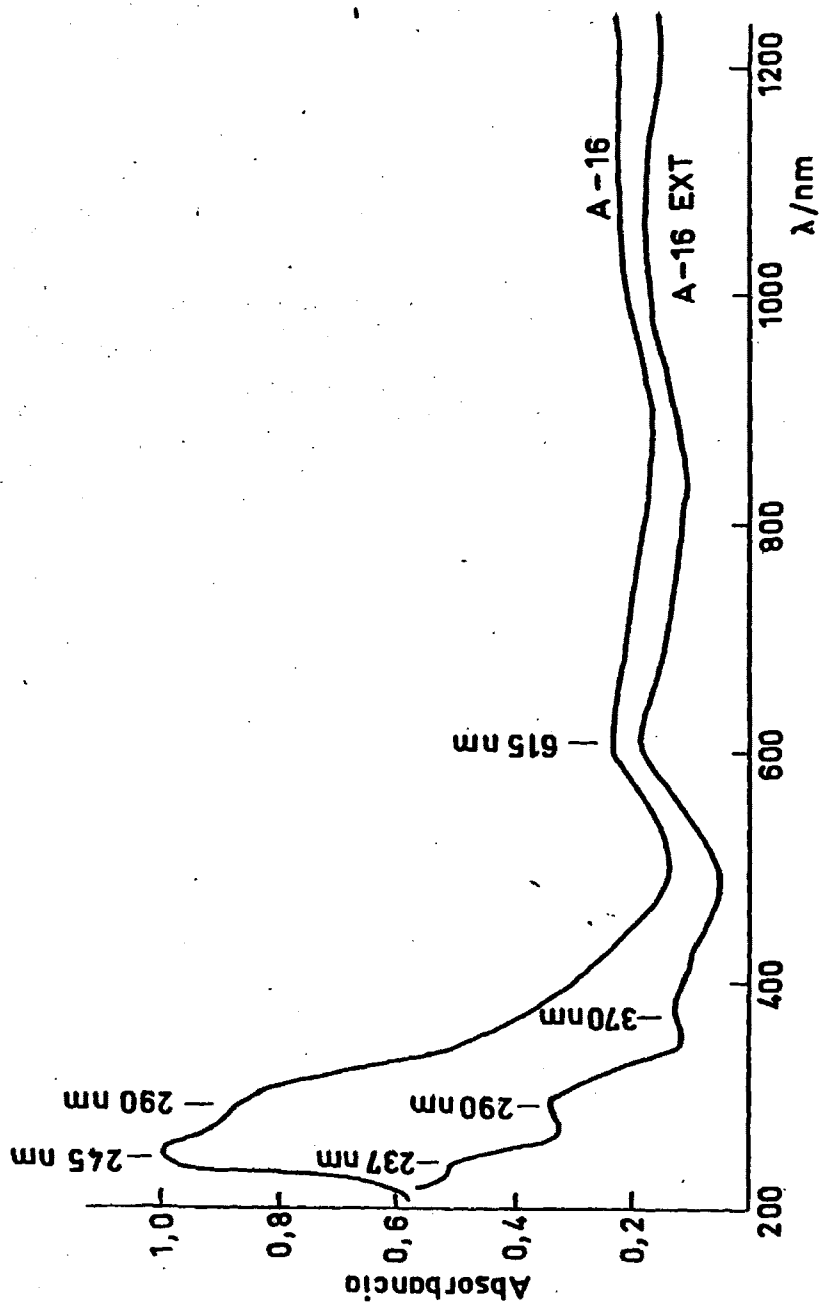


Fig. 26

La ausencia de una absorción próxima a 303 nm no puede tomarse como indicativo de la inexistencia de especies de Mo(O), sin embargo, su aparición, aunque confirma la presencia de Mo(O), no descarta la presencia de Mo(T) dado que las otras dos bandas son comunes a ambas coordinaciones.

Los espectros de los cuatro catalizadores estudiados presentan una banda a 290-300 nm, lo cual confirma la existencia en todos ellos de Mo(O), aunque posiblemente acompañado de Mo(T). La extracción del "MoO₃-libre" en el catalizador A-16 produce la disminución de las intensidades de las dos bandas a 290 y 237-245 nm, por lo que, tras la extracción aún deben seguir existiendo especies de Mo(O) y, posiblemente, también Mo(T). El solapamiento de las bandas 290 y 237-245 nm hace muy difícil una evaluación cuantitativa y fiable de la variación de sus intensidades relativas, pero parece evidente que la banda a -- 290 nm, única originada solo por especies de Mo(O), sufre una disminución más acusada de su intensidad. Su permanencia, aunque disminuida, confirma la existencia de especies octaédricas en el catalizador --- A16-EXT.

Para los catalizadores A8 y A8-EXT, también se registra la banda a 300 nm, indicativa de la presencia de especies de Mo(O), después de la extracción del "MoO₃-libre" pudiéndose aplicar los mismos criterios y conclusiones que para los catalizadores A-16 y A16-EXT.

Considerando que las especies en las que el molibdeno tiene -- coordinación octaédrica son el MoO₃ y la forma de polimolibdatos superficiales, se puede apuntar, entonces, que la concentración de una de -- estas dos especies, muy probablemente el MoO₃, sufre una disminución en el proceso de extracción. Este resultado es concordante con conclu-

siones deducidas de las medidas de quimisorción de oxígeno (apartado IV-4), en las que se apuntó que el MoO_3 se extraen con la disolución amoniacal. Ello da lugar a la disminución observada en la intensidad de la banda a 290nm, correspondiente al Mo(O) , en el catalizador A-8 y A-16.

IV.7.2. Especies Co(T) y Co(O)

Tanto para especies Co(T) como para Co(O) pueden predecirse la aparición de tres bandas de spin permitido en sus espectros electrónicos (75):

Coordinación	I	II	III
$\text{Co(O)}, \text{Oh}$	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
$\text{Co(T)}, \text{Td}$	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{P})$

Las bandas I_t y II_t aparecen próximas a 2500 y 1300 nm, respectivamente, y quedan fuera del rango del espectrofotómetro utilizado. La banda II_o es muy débil porque corresponde a una transición de dos electrones. Otro hecho a destacar es que las transiciones originadas por las especies Co(O) son parcialmente permitidas debido a la "mezcla" de los orbitales (Px , Py Pz) y (dxy dxz dyz) en la simetría Td ; por ello las bandas debidas a las especies Co(T) son del orden de 50-100 veces más intensas que las originadas por especies octaédricas, por lo que estas últimas no son observadas cuando están presentes las primeras.

Los espectros de los catalizadores A-8 y A8-EXT, en la zona por

encima de los 400nm, son muy similares. La apreciable intensidad de las bandas, sugiere la presencia, predominantemente, de especies de Co(T), siendo muy difícil la detección de bandas correspondientes a transiciones en especies Co(O) por su poca intensidad, aunque no se puede descartar la existencia de especies de Co(O), cuyas débiles bandas quedarían encubiertas por las absorciones, mucho más intensas, de Co(T). Es necesario señalar, sin embargo, que de las medidas de las propiedades magnéticas, mostradas en el apartado IV.6.2., se deduce preferentemente la coordinación tetraédrica del cobalto.

IV.7.3. Especies Ni(T) y Ni(O)

Nuevamente cabe esperar tres bandas de absorción de spin permitido, para cada una de las especies Ni(O) y Ni(T) (75):

Coordinación	I	II	III
Ni(O), Oh	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
Ni(T), Td	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_1(F)$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$

La banda I_c aparece próxima a 2200 nm (4500 cm^{-1}), por lo cual queda fuera del rango del espectrofotómetro empleado. Para disoluciones sólidas de $\text{Mg}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$, las restantes bandas se registran a (76):

II _t	1125-1190 nm
III _t	630-650 nm
I _o	1020 nm
II _o	595-617 nm
III _o	372 nm

En los catalizadores A-16 y Al6-EXT, en la región superior a - 350 nm, sólo una banda es evidente a 615 nm, que corresponde a la transición II_o. El hombro que se aprecia alrededor de 370 nm debe corresponder a la tercera banda de las especies octaédricas III_o. La débil - banda centrada alrededor de 1050 nm puede corresponder a la primera - transición para las especies Oh $^3A_{2g}(F) \longrightarrow ^3T_{2g}(F)$. Todo ello sugiere la existencia de especies Ni(O); la presencia de especies de Ni(T) puede descartarse, al menos en una primera aproximación, pues debería dar lugar a bandas muy intensas, aunque no se descarta la posibilidad de que pueda encontrarse en bajo contenido. A esta misma conclusión se llegó por medidas de las propiedades magnéticas, en el apartado IV.6.1, en el que se señaló que aproximadamente un 80% del níquel está en posiciones octaédricas.

IV.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En las figuras 27-A y 27-B se resumen los espectros de infrarrojo en la región de vibración de "stretching" para muestras de los catalizadores: A-10-Mo(H₂O)/ γ -Al₂O₃; A-9-MoCo(H₂O)/ γ -Al₂O₃; - - - - A-14-Mo(H₂O)-Co(H₂O)/ γ -Al₂O₃; A-13-MoNi(H₂O)/ γ -Al₂O₃; - - - - B-3-Mo(H₂O)-Ni(H₂O)/ γ -Al₂O₃; y también los espectros de la alúmina - Girdler y de muestras de catalizadores comerciales Ketjen y Girdler.

El espectro a, correspondiente a la alúmina, presenta bandas de

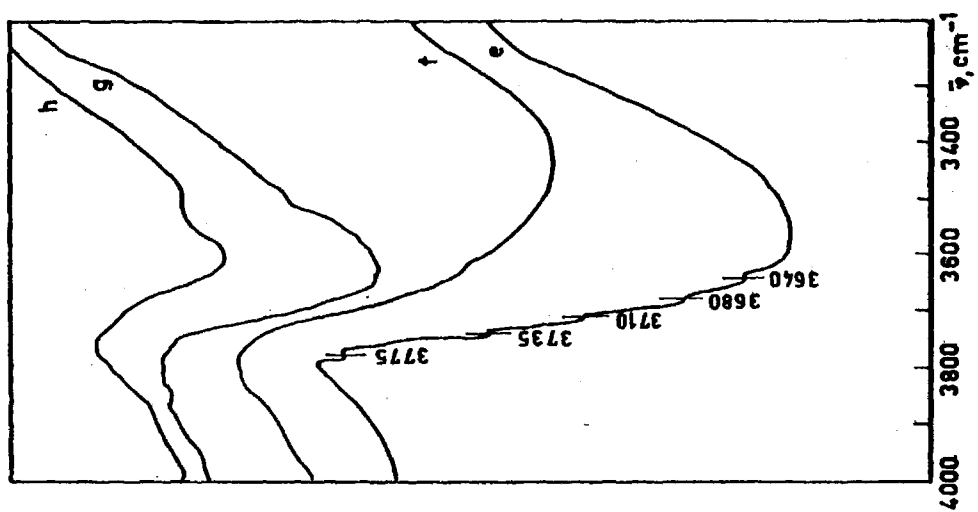


Fig. 27B

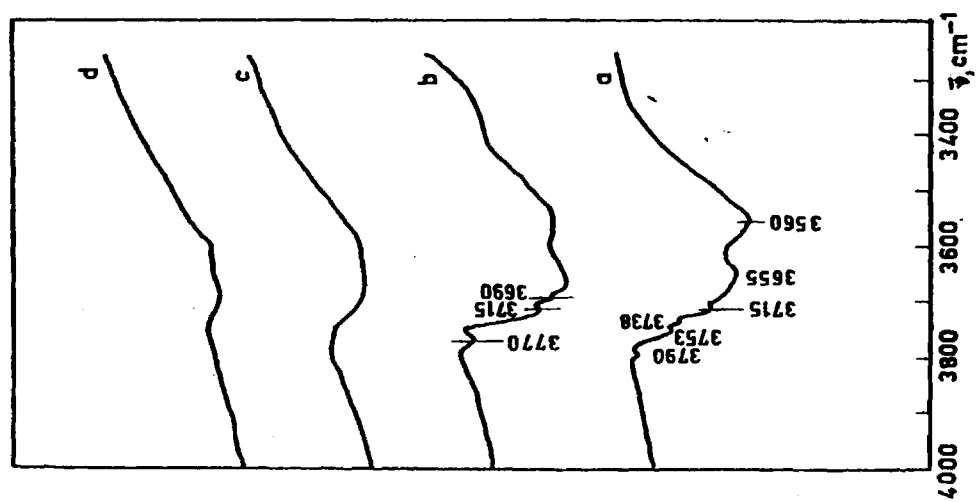
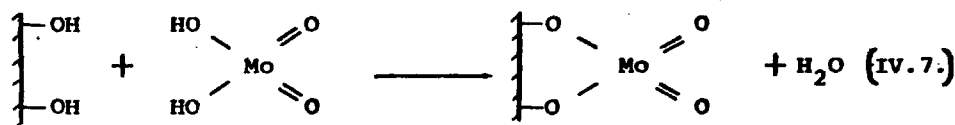


Fig. 27A

vibración centradas a 3790, 3753, 3738 y 3715 cm^{-1} y otras dos más ensanchadas a 3665 y 3560 cm^{-1} . Los espectros d y c corresponden a los catalizadores A-10 y B-14, respectivamente. El espectro b, obtenido sobre el catalizador A-9, presenta tres bandas a 3750, 3715 y 3690 cm^{-1} - además de las dos ensanchadas y mencionadas en el espectro a, del soporte. Existen diferencias muy marcadas en estos cuatro espectros, aunque, en una primera aproximación, podrían agruparse en parejas: a-b y c-d. Las bandas de vibración "stretching" de grupos OH de la superficie del soporte, espectro a, en la región 3800-3700 cm^{-1} quedan completamente definidas de acuerdo con el modelo de superficie de una γ -alúmina desarrollado por Knözinger y Ratnasamy (77) considerando el predominio de los planos (111) y (110) de la espinela. Una ligera discrepancia es que no aparece una banda entre 3760-3780 cm^{-1} , correspondiente a grupos OH coordinados a un Al^{+3} en un entorno tetraédrico de iones - óxido (capa A); sin embargo, la presencia de la banda a 3790 cm^{-1} es significativa del predominio de los grupos OH coordinados a iones Al^{+3} situados en un entorno octaédrico. Ambas bandas pueden resultar solapadas y la escasa intensidad de la primera enmascarada por la banda a 3790 cm^{-1} .

Cuando se impregna molibdeno sobre el soporte, catalizador A-10 (espectro d), desaparece completamente la estructura de bandas para número de ondas superiores a 3700 cm^{-1} . Esto parece indicar que en la impregnación del molibdeno ha tenido lugar la reacción:



El anclaje del molibdato ha tenido lugar sobre grupos OH superficiales completamente al azar. De una forma similar, el catalizador B-14, espectro c, muestra un comportamiento semejante, aunque dos bandas en sanchadas a números de onda más bajos, probablemente asociadas a dos tipos de grupos hidroxilo con carácter ácido, que serán los responsables de la formación de iones piridino en el curso de la adsorción de piridina (78).

Una diferencia muy marcada se observa en el espectro b del catalizador preparado por co-impregnación. En este espectro se observa que permanece inalterada la banda a 3715 del soporte, al mismo tiempo que aparecen dos bandas a 3738 y 3753 cm^{-1} , respectivamente. Este comportamiento peculiar ya ha sido observado por Knözinger y Ratnasamy (79), si bien las bandas residuales no coinciden a los mismos números de onda. La desaparición de las bandas centrales del soporte (3738 y 3753 cm^{-1}) puede estar relacionada con la reacción selectiva de los correspondientes grupos hidroxilo, de acuerdo con la reacción IV.7, bajo la influencia controlante de los iones Co^{+2} .

En la figura 27-B el espectro e, corresponde a un catalizador comercial Ketjen del cual se desconoce el método de preparación. Las bandas que aparecen son las siguientes: 3775, 3735, 3710 y 3640 cm^{-1} - correspondiente a las vibraciones de "stretching" de grupos OH superficiales ligados a Al^{+3} con entornos diferentes de iones óxido. Este espectro e presenta una gran similitud con el espectro b, del catalizador A-9 (preparado por co-impregnación), aunque en este caso se observan las bandas a 3735 y 3640 cm^{-1} , no detectadas en el espectro b, probablemente originadas por grupos OH de una alúmina estructuralmente diferente.



En el espectro g perteneciente a otro catalizador comercial -- (Girdler-Sudchemie) no se observa esta estructura de banda, aunque el comportamiento es similar al observado en el espectro e (Ketjen). Esta ausencia de bandas definidas puede tener su origen en la preparación de la muestra, puesto que un espesor inadecuado de ésta modifica considerablemente la resolución del espectrofotómetro. Todo parece indicar, a partir de los datos espectrales, que ambos catalizadores comerciales han sido preparados por co-impregnación. Esta conclusión concuerda satisfactoriamente con la obtenida de los datos de actividad, del apartado III.2.2.1, de que en el intervalo de temperatura en el que se suelen utilizar industrialmente estos catalizadores, los preparados por co-impregnación son más activos que sus homólogos preparados por doble-impregnación. Es interesante señalar, así mismo, que el color de ambos catalizadores comerciales (Ketjen y Girdler), al igual que el de otros catalizadores comerciales es azul, más ó menos intenso, sin que ninguno de ellos presente pastillas (ó estruidos) de color negro, propio de los catalizadores preparados por doble impregnación (véase apartados III.2.2.1 y III.2.2.2.)

Los dos espectros restantes, resumidos también en la figura 27-B, el f y el h corresponden a catalizadores A-13 y B-3 preparados por co- y doble impregnación, respectivamente. El espectro h es similar al c, con la particularidad de que las bandas ensanchadas son más intensas en el catalizador que contiene níquel (espectro h). Por otra parte, en el espectro f, sin llegar a detectarse una estructura de bandas definidas en la región $3800-3700\text{ cm}^{-1}$, aparece una banda muy ancha que se extiende hasta números de onda próximos a los 3000 cm^{-1} . Esta peculiaridad de los catalizadores conteniendo níquel puede estar asociada a una

elevada movilidad de protones superficiales mucho más acusada que en el preparado por co-impregnación. Estos protones son los responsables de la acidez de los catalizadores y su presencia ha sido revelada en la formación de iones piridinio en el curso de la adsorción de piridina.

V. DISCUSION GENERAL

V DISCUSION GENERAL

El efecto promotor del cobalto y/o níquel en la actividad hidrodesulfurante del molibdeno impregnado sobre γ - Al_2O_3 se ha observado -- en todas las series de catalizadores estudiados. La magnitud de este -- efecto varía según el soporte, método de preparación y también con el contenido metálico.

Es evidente que el soporte juega un papel muy importante en las características físico-químicas de los catalizadores de Co(Ni)-Mo/ γ - Al_2O_3 , tal como se señala en numerosas publicaciones (11,19,22-24,59, 63,80) la importancia de este factor queda claramente demostrada al -- comparar los resultados dados en la tabla XII, correspondiente a dos -- series de catalizadores preparados con dos γ - Al_2O_3 de distintas características texturales. Algo más complejo es, sin embargo, el efecto del método de preparación, del cual se puede apuntar que dependiendo de la relación atómica Me/Mo que tengan los catalizadores que se comparan y también de la temperatura empleada para medir la actividad catalítica, uno u otro método de preparación será el más idóneo para obtener los -- catalizadores más activos.

No obstante, es patente que en el rango de temperatura más frecuentemente empleados en la industria, los catalizadores de Co-Mo/ γ - Al_2O_3 preparados por co-impregnación son los más activos. Esta discrepancia con otros trabajos puede deberse, como ya se señaló en el -- apartado III.2.2.1., a diversas causas. Sin embargo, tanto las medidas de actividad catalítica, como el estudio por espectroscopía IR de los catalizadores Co-Mo/ γ - Al_2O_3 , así como también el color azul homogéneo de los catalizadores comerciales, muestran que éstos han sido prepara-

dos muy probablemente por co-impregnación de molibdeno y cobalto.

El complejo comportamiento de la actividad catalítica con el soporte, método de preparación etc., debe entenderse como consecuencia de variaciones en las características físico-químicas de los centros activos y en el número de estos, y es por ello por lo que la caracterización de la superficie de los catalizadores es necesaria para la comprensión del comportamiento catalítico. Sin embargo, este objetivo no es sencillo, como ya se ha visto en la Introducción, pues aún no hay pruebas definitivas sobre cuales son los centros activos. Las propuestas que se han hecho sobre los centros activos van ligadas al modelo de estructura superficial elegido para el catalizador. De aquí, pues, que primero se trate de conocer la superficie de los catalizadores, a partir de los resultados de caracterización obtenidos y después explicar las diferencias de actividad encontradas.

Los resultados de quimisorción de oxígeno sobre las muestras A-10 y A-29 (Tabla XXI) indican que la fracción de superficie de alúmina cubierta por especies de molibdeno es 0,29 y 0,54, respectivamente y que, además, ésta no varía mucho después del proceso de extracción -- del molibdeno con NH_4OH , por lo que se deduce que el molibdeno accesible a la quimisorción de oxígeno corresponde principalmente al que está interaccionando con la superficie de la alúmina. Este hecho no significa, sin embargo, que el molibdeno se encuentre mayoritariamente interaccionando con la alúmina; por el contrario, los datos de análisis de molibdeno extraído mostraron (Tablas XXII, XXIII y XXIV) que sólo el ~13% del molibdeno total permanece unido a la superficie de la alúmina después de la extracción con NH_4OH . El molibdeno extraído corresponde, muy probablemente, a pequeños cristales de MoO_3 , en los cuales,

como es obvio, sólo los átomos de molibdeno de la superficie son accesibles a la quimisorción de oxígeno, y de ello que al ser extraídos, - el AME varíe muy poco.

El conjunto de estos resultados nos permiten, entonces, proponer que en la forma oxidada de los catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ una pequeña fracción del molibdeno se encuentra cubriendo gran parte de la superficie de la alúmina, probablemente como "monocapa - interrumpida", mientras la mayor parte del mismo está en forma de pequeños cristales de MoO_3 , inferiores a 40 \AA^2 , como lo confirma el hecho de no haber sido detectables mediante medidas de difracción de rayos X. Esta distribución de molibdeno, parte interaccionando con la alúmina (bajo la forma de monocapa), incorporado en ella, y parte fácilmente extraíble (como cristales de MoO_3) tiene lugar con muestras de diferente contenido total de molibdeno, como revelan los resultados de la figura 22.

La presencia del promotor, níquel o cobalto, no parece alterar el tamaño de dichos cristales, puesto que los valores del AME de las muestras A-9, A-13, B-14 y B-3 son incluso algo inferiores a los del catalizador $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De estos valores se concluye, además, que la fracción de molibdeno que forma la "monocapa-interrumpida" tampoco se altera por la presencia del promotor, lo cual es concordante, por otra parte, con el hecho de que la fracción de molibdeno no extraíble con NH_4OH (molibdeno formando "monocapa - interrumpida" y/o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$) permanece prácticamente invariable en presencia del promotor.

Esta solubilización parcial de alguna (s) de las especies que forma el molibdeno contrasta, sin embargo, con la casi total insolubilidad de las especies correspondientes del promotor. Este hecho indica que el molibdeno forma fases separadas del promotor tal y como se dedu-

ce, también, de las medidas de susceptibilidad magnéticas. En relación a esta cuestión, es importante señalar, sin embargo, que esta conclusión no es totalmente válida para los catalizadores preparados utilizando la alúmina nacional, en los que se detectó una fracción de "Ni-libre" mucho mayor, lo cual explica, en cierto modo, que algunos autores afirman que la formación de un compuesto tipo NiMoO_4 tiene lugar, mientras otros no detectan este tipo de compuestos.

Las características texturales de la estructura superficial de estos catalizadores parece contradecir, en cierto modo, la idea comúnmente aceptada de que en la forma oxidada de este tipo de catalizadores el molibdeno se encuentra mayoritariamente en forma de monocapa (19). Podría pensarse, entonces, que la metodología seguida en este estudio para la preparación de los catalizadores no es favorable a la formación de los polimolibdatos superficiales y por ello se detecta una elevada fracción de molibdeno que no interacciona con la alúmina. Sin embargo este planteamiento es muy poco probable, pues, si hubiese una fracción de molibdeno en la "monocapa-interrumpida" menor -- que el habitual, el grado de recubrimiento alcanzado por los catalizadores que se muestran en la Tabla XXI, habría sido considerablemente menor al predicho por Sannemans y col. (9).

Por otra parte, la formación de dichos cristales de MoO_3 -- sobre, o junto, a la "monocapa-interrumpida" de polimolibdatos en catalizadores de $\text{Mo/V-Al}_2\text{O}_3$ ha sido recientemente propuesta por Medena y col. (22) basándose en medidas de espectroscopía laser Raman. La diferencia fundamental con nuestros resultados es, sin embargo, que ellos detectan la formación de cristales de MoO_3 a concentraciones superiores a las muestras. Muestran, no obstante, que la detección de esta y otras

especies tiene lugar a concentraciones de fase activa diferentes, dependiendo de las características texturales de la alúmina.

La pregunta que se plantea ahora es si este modelo mixto de la forma oxidada del catalizador cambia durante la etapa de reducción-sulfuración, por ejemplo por destrucción de la "monocapa — interrumpida", o por redistribución de los pequeños cristales de MoO_3 . Según estudios realizados por espectroscopía de reflectancia, IR y ESCA de catalizadores reoxidados después de una sulfuración, el estado de las muestras es el mismo que antes de ser sometidas al tratamiento de sulfuración — (19, 56, 81-83). Entonces, de acuerdo con estos datos, la distribución del molibdeno no debe cambiar por efecto de la sulfuración y debe encontrarse muy probablemente, formando cristales de MoS_2 y como "monocapa-interrumpida" parcialmente sulfurada, así como también bajo la forma de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. En cuanto al promotor no se tiene evidencia de si está bajo la forma de Co_9S_8 o NiS_2 , como MeAl_2O_4 no reducible o como otra especie. Así pues, en el estado sulfurado de los catalizadores de Me-Mo/ γ - Al_2O_3 parece ser que coexisten la "monocapa -interrumpida" parcialmente sulfurada, que se propone en el modelo de la "monocapa", con los cristallitos de MoS_2 . Con los resultados disponibles es difícil saber, sin embargo, si estos cristales de MoS_2 tienen intercalados iones Co^{+2} o Ni^{+2} o, por el contrario, sólo están en contacto con cristales de Co_9S_8 o NiS_2 , como se propone en el modelo de la "intercalación" y en el del "sinergismo de contacto", respectivamente. De todos modos — se insiste en que el modelo de la monocapa, para el estado sulfurado de los catalizadores de Me-Mo/ γ - Al_2O_3 , sí tiene lugar, aunque no en forma exclusiva, puesto que se ha deducido que el molibdeno está presente, en la forma oxidada, también como MoO_3 y, muy probablemente, —

como cristallitos de MoS_2 en la forma sulfurada.

La actividad hidrodeshidrosulfurante de los catalizadores será por tanto, el resultado de la contribución, en principio, de los dos o tres modelos propuestos. En el caso de las muestras a las que se les extrajeron los cristales de MoO_3 , en las que sólo queda el molibdeno unido a la alúmina, principalmente bajo la forma de "monocapa-interrumpida", su actividad debe estar relacionada con esa fracción de molibdeno. Como la actividad de estas muestras es un 15-35% de la actividad total del catalizador y, por otra parte, el número de centros activos que se pueden formar en la superficie de la "monocapa-interrumpida" es considerablemente superior al que se puede formar en la superficie de los cristallitos de MoS_2 , se puede apuntar que estos últimos deben ser significativamente más activos que los localizados en la monocapa.

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES

VI RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realiza un estudio de la hidrodesulfuración de un gasoil, con un contenido en azufre de 1,2% en peso, sobre diferentes catalizadores de Mo y Ni 6 Co, principalmente, así como con otros promotores, soportados sobre γ -alúmina.

Las medidas se han realizado en un reactor tubular, tipo tres - fases, capaz de trabajar a presiones de hasta 60 Kg /cm² y temperaturas de hasta 500°C.

En la primera parte de esta memoria se presenta un estudio previo, a cerca de la influencia de la presión de trabajo, flujo de H₂, - tamaño del catalizador, dilución, etc., sobre la actividad catalítica, con el fin de seleccionar las condiciones más idóneas, en las cuales - los fenómenos de transferencia de materia no fuesen importantes.

A continuación se realizó un breve estudio cinético con el propósito de determinar el orden aparente, respecto al contenido en azufre total, de la reacción de HDS, observándose que los valores se ajustan satisfactoriamente a un orden dos.

Después se han estudiado varias series de catalizadores bicomponentes: Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ y Co-Mo/ γ -Al₂O₃. Se estudia, de una parte, el efecto de la composición relativa Me/Mo y contenido total de fase activa sobre la actividad para la HDS de gasoil y, de otra, los efectos del método de preparación y medio para la solubilización del PMA. Así mismo, se estudia la influencia de las características de dos alúminas de distintas procedencias sobre la actividad de dos series de catalizadores de Ni-Mo.

También se ha realizado un estudio exploratorio de catalizadores de tres componentes: Mo, Co y un tercer componente (K, V, Mg, Ni ó Fe).

Finalmente, se ha hecho un estudio de caracterización de algunos de los catalizadores preparados, utilizando para ello técnicas como: - difracción de rayos X, microcopia electrónica, espectroscopia laser Raman, quimisorción de oxígeno, solubilización en solución amoniacal, -- propiedades magnéticas, espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia IR. Los resultados de algunas de estas técnicas nos han suministrado información muy valiosa a cerca de la estructura de estos catalizadores, así como también de la influencia del soporte, método de preparación y promotor sobre las especies superficiales que se forman en cada caso y su posible correlación con la actividad catalítica.

Los resultados del trabajo y discusión permiten deducir las siguientes conclusiones:

- 1.- El efecto del método de preparación sobre la actividad de catalizadores de HDS se debe estudiar dentro de un amplio intervalo de relación atómica Me/Mo, pues, el comportamiento catalítico - varía con esta relación. Los estudios comparativos de catalizadores basados en una sola composición no pueden ser extrapolados a otras composiciones.
- 2.- Es, así mismo, necesario que las medidas de actividad se realicen a varias temperaturas de reacción, pues al variar el método de preparación de los catalizadores se modifica el valor de la energía de activación aparente, posiblemente como consecuencia de modificaciones en las especies catalíticas superficiales.
- 3.- En el intervalo de temperaturas de reacción, usualmente empleado

en la industria, los catalizadores de $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por co-impregnación son más activos que sus homólogos preparados por doble-impregnación.

- 4.- La alúmina utilizada en la preparación de los catalizadores es un factor determinante en la formación de las distintas fases, como por ejemplo, la formación de "Ni-libre", que sólo se forma a bajas concentraciones de níquel, en los catalizadores -- preparados con la alúmina nacional.
- 5.- El método de preparación determina la fracción de cobalto o níquel que forman cada una de las fases presentes. Así, por ejemplo, la formación de Co_3O_4 , que tiene lugar en mayor proporción en la impregnación en dos etapas y la del NiAl_2O_4 , el cual, por el contrario, aparece en mayor proporción en la co-impregnación.
- 6.- El grado de interacción molibdeno-alúmina depende, entre otros factores, del disolvente empleado en la disolución del P.M.A
- 7.- En los catalizadores de $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el molibdeno co-existe como MoO_3 , polimolibdatos superficiales y posiblemente como $\text{Mo}(\text{Al}_2\text{O}_4)_3$.
- 8.- En los catalizadores de $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el promotor y el molibdeno se encuentran prácticamente en su totalidad formando fases separadas

VII. BIBLIOGRAFIA

VII BIBLIOGRAFIA

- (1) MCKINLEY, J.B., "Catalysts" (P. Emmett, Ed.)
Vol. 5, P. 405., Reinhold, New York, (1957).
- (2) MITCHELL, P.C.H., "The Chemistry of Some Hidrodesulfurisation
Catalysts Containing Molybdenun" Climax Molybdenun Co., London
(1967).
- (3) SCHUMAN, S.C. y SHALIT, H., Catal. Rev. 4, 245 (1970).
- (4) WEISSER, O., y LANDA, S., "Sulfide Catalysts, Their Properties
and Applications" Pergamon, New York (1973).
- (5) CHUIT, G.C.A., y GATES, B.C., AIChE J. 19, 417 (1973).
- (6) GATES, B.C., KAISER y SCHUIT, G.C.A., "Chemistry of catalytic
processes", cap. 5, McGraw-Hill Book, Inc., New York, (1979).
- (7) RICHARDSON, J.T., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 3, 154 (1964).
- (8) LIPSCH, y SCHUIT, G.C.A., J. Catal.: 15, 179 (1969); *ibid.*, 15,
163; *ibid.*, 15, 174.
- (9) SONNEMANS, J., y MARS, P.J. Catal., 31, 209 (1973).
- (10) FARRAGHER, A.L. y COSSEE, P., "Proceeding 4th. Interm. Congress.
Catal". (J.W. Hightower, Ed.), p. 1301, North-Holland, Amster-
dam, (1973).
- (11) DE BEER, V.H.J., and SCHUIT, G.C.A., "Preparation of Catalysts",
p. 343, (B. Delmón, Jacobs, P.A. and Poncelet G. Ed.) Elsevier
Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1976).

- (12) HAGENBACH, G., COURTY, Ph. y DELMON, B., J. Catal. 23, 295 (1971)
ibid, 31, 264 (1973).
- (13) HAGENBACH, G., MENGUY, P. y DELMON, B., Bull. Soc. Chem. Belg.,
83, 1 (1974).
- (14) WOORHOEVE, R.J.H., J. Catal., 23, 236 (1971).
- (15) AMBERG, C.H., J. Less-Common Met., 36, 339 (1974).
- (16) MASSOTH, F.E., J. Less-Common Met., 54, 343 (1977).
- (17) DELMON, N., Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 22 (2), 503 -
(1977).
- (18) MASSOTH, F.E., J. Catal. 34, 164 (1975).
- (19) MASSOTH, F.E., Adv. Catal. 27, 265 (1978).
- (20) DE BEER, V.H.J., y SCHUIT, G.C.A., Ann. Acad. Sci. 272, 61 (1976)
- (21) BROWN, F.R., MAKOVSKY, L.E., y RHEE, K.H., J. Catal. 50, 162 --
(1977); ibid, 50, 385 (1977).
- (22) MEDENA, J., VAN STAM, DE BEER, V.H.J., KONINGS, A.J.A. y ----
KONINGSBERGER, D.C., J. Catal., 53, 386 (1978).
- (23) KNÖZINGER, H., JEZIOROWSKI, H., J. Phys. Chem. 82, 2002 (1978).
- (24) DELANNAY, F., GAJARDO, P. y GRANGE, P., J. Microsc. Electron., 3
411 (1978).
- (25) LAFITAU, H., NEEL, E., CLEMENT, J.C., (Delmon, D., Jacobs, P.A.
and Poncet, G.) P. 393, Elsevier Scientific Publishing Co., -
Amsterdam, (1976).

- (26) OCHOA, O., GALIASSO, R., and ANDREU, P., "Preparation of Catalysts" (Delmon. B., Grange, P., Jacobs, P.A.) p. 493 Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1978).
- (27) PIROTTE, D. DELANNAY, F., GRANGE, P., DELMON, B., VI Simposio - Iberoamericano de Catálisis, Rio de Janeiro Agosto (1978).
- (28) HAIR, M.L., "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry" Marcel Dekker Inc., Nueva York, (1967).
- (29) GARCIA FIERRO, J.L., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1976).
- (30) BRIDGES, J.M., MACIVER, D.S., and TOBIN, H.H., Actes Congr. Int. Catal., 2 nd, 1960 p. 2161, (1961).
- (31) PAREKH, B.S., and WELLER, S.W., J. Catal. 47, 100 (1977).
- (32) GIORDANO, N., BART, J.C.J., VAGHI, A., CASTELLAN, A., and MARTI NOTTI, G., J. Catal., 36, 81 (1975).
- (33) SELWOOD, P.W., "Magnetochemistry", Interscience, London (1956).
- (34) MENDIOROZ, E.S., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, (1975).
- (35) KURITA, N., TABUCHI, K. and SAKUMA, J., Bull. Japan Petrol. Inst. 13 (2), 162 (1971).
- (36) MEARS, D.E., Chem. Eng. Sci. 29, 1361 (1971).
- (37) PARASKOS, J.A., FRAYER, J.A., and SHAH, Y.T., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14, 315 (1975).

- (38) MONTAGNA, A.A. and SHAH, Y.T., Ind. Eng. Chem., 14, 479 (1975)
- (39) DE BRUIJN, A., Preprint B-34, 6th. Interm. Congr. Catal. London (1976).
- (40) HOCHMAN, J.M., EFFRON, E., Ind. Eng. Chem. Inddam., 8, 63 (1969)
- (41) WATSON, K.M., WIEN, J.L., MURPHY, G.B., Ind. Eng. Chem., 28, - 605 (1936).
- (42) REID, R.C., SHERWOOD, T.K., "Propiedades de los gases líquidos", p. 482, Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México, (1968).
- (43) JOHNSON, A.S., WOLK, R.H., HIPPELL, R.F. and NONGBRE, G., Adv. Chem. Ser., 73, 105 (1973).
- (44) BEUTHER, H., and SCHMID, B.K., 6th. Worth, Petrol. Cong. Sect. III, p. 297 (1963).
- (45) VARGAS FERNANDEZ, L., y URPI, J., Ing. Qui. 74, 57 (1975).
- (46) MASSANGUTON, R.M., y col., 7th. World Petrol. Congr. IV, 177 -- (1967)
- (47) FRYE, C.G., and MOSBY, J.F., Chem. Eng. Prog. 63, (9) 66 (1967).
- (48) RANGANATHAN, R., BAKHSHI, N.N., MATHEWS, J.F., Can. J. Chem. -- Eng. 55, 544 (1977).
- (49) DE BEER, V.H.J., van SINT FIET, T.H.M., ENGELEN, J.F., van -- HAANDEL, A.C., WOLFS, M.W.J., AMBERG, G.H., SCHUIT, G.C.A., J. Catal. 27, 357 (1972).

- (50) INOBUCHI, M. MIZUFORI, T., TATE, K., SATOMI, Y., INABA, K., -- KANEKO, Y., SISHIYAMA, R. KAGAYA, H., ONISHI, S., NAGAI, T., - Bull. Japan Petrol. Inst., 13, 19(1971).
- (51) INOBUCHI, M., NISHIGAMA, R., SALOMI, Y., MIZOTURI, T., INABA, K., KAGAYA, H., TATE, K., HOSAKA, K., NIUME, K., OTA, T., Bull. Japan, Petrol. Inst., 13, 3 (1971).
- (52) DE BEER, V.H.J., Van SIUT FIET, T.H.M., Van der STEEN, G.H.A.N., ZWAGA, A.C., SCHUIT, G.C.A., J. Catal. 35, 297 (1974).
- (53) IANNIBELLO, A., MITCHELL, P.C.H. "Preparation of Catalysts" -- (Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P.A.) p. 469 Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1978).
- (54) TODO, N., MURAMATS, K., KURITA, M., OGAWA, K., SATO, T., OGAWA, M., KOTERA, Y., Bull. Japan Petrol. Ind. 14, 89 (1972).
- (55) HARGREAVES, A.E., ROS, R.H., Preprints Sixth Intern. Congre. Catal. paper B-33. London (1976).
- (56) MONE, R., "Preparation of Catalysts" (DELMON, B., JACOBS, P.A., and PONCELET, G.) p. 381, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976).
- (57) LO JACOMO, M., SCHIAVELLO, M., "Preparation of Catalysts" (DELMON, B., JACOBS, P.A., and PONCELET, G.) p. 473, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1976).
- (58) GAJARDO, P., DECLERCK-GRIMEE, R.I., DELVAUX, G., OLODO, P., ZABALA, J.M., CANESSON, P., GRANGE, P. y DELMON, B., J. Less-Common Met. 54, 311 (1977).

- (59) DE BEER, V.H.J., van der AALST, M.J.M., MACHIELS, C.J. y SCHUIT, G.C.A., J. Catal. 43, 78 (1976).
- (60) CUENCA, A., GALIASO, R., ANDREU, P., PACHE'77 Denver, Colorado (1977).
- (61) JEZIOROWSKI, H., y KNOZINGER, H., J. Phys. Chem. 83, 1166 (1979)
- (62) SPENCE, J.T., LEE, J.Y., Inorg. Chem., 4, 385 (1965).
- (63) BEUTHER, H., FLINN, R.A., MCKINLEY, J.B., Ind. Eng. Chem. 51, 1349 (1959).
- (64) TRIFIRO, F., VILLA, P.L., PASQUON, I., IANNIBELLO, A., BERTI, V., Chimica e Industria, 57, 173 (1975).
- (65) KIBBY, C.L., SWIFT, H.E., J. Catal. 45, 231 (1976).
- (66) EGERTON, T.A., HARDIN, A.H., Catal. Rev. 11, 71 (1975).
- (67) COTTON, F.A. and WING, R.M., Inorg. Chem. 4, 867 (1965)
- (68) SINHAMAHAPATRA, P.K., y SHARMA, L.D., Therm. Acta 15, 333 (1976)
- (69) DOESBURG, E.B.M. ORR, S., ROSS, J.R.H. Van REIJEN, L.L., J.C.S. Chem. Comm. 734 (1977).
- (70) GARCIA FIERRO, J.L. MENDIORCZ, S., PAJARES, J., WELLER, S.W., - (sometido a publicación en J.Catal.)
- (71) CIMINO, A., LO JACOMO, M., SCHIAVELLO, A., J. Phys. Chem., 79 243 (1975).
- (72) LO JACOMO, M., SCHIAVELLO, M., CIMINO, A., J. Phys. Chem., 75, 1044 (1971).

- (73) LO JACOMO, M., SCHIAVELLO, M., DE BEER, V.H.J., MINELL, G., J.
Phys. Chem., 81, 587 (1977).
- (74) ASHLEY, J.H., MITCHELL, P.C., J. Chem. Soc., 2821 (1968).
- (75) FIGGIS, B.N., "Introduction to Ligand Fields" Interscience, London (1966).
- (76) SCMITS Du MONT, D., LULE, A., REINEN, D., Ber Bunsenges Phys. - Chem., 69, 76 (1965).
- (77) KNÖZINGER, H., RATNASAMY, P., Catal. Rev., 17, 31 (1978).
- (78) KIVIAT, F.E., PETRAKIS, L., J. Phys. Chem., 77, 1232 (1973).
- (79) KNÖZINGER, H., RATNASAMY, P., J. Catal. 54 155 (1978).
- (80) TOPSOE, H., CLAUSEN, B.S., BURRIESCI, N., CAUDIA, R., MORUP, S.,
"Preparation of Catalysts" (Delmon, B. Grange, P. Jacobs, P.A.)
p. 479. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1978).
- (81) FRANSEN, T., Van der MEER, O., and MARS, P., J. Catal. 42, 79 (1976)
- (82) MICHELL, P.C.H., and TRIFIRO, F.J. Catal., 33, 350 (1974).
- (83) PATTERSON, T.A., CARVER, J.C., LEYDEN, D.E. HERCULES, D.M., J.
Phys. Chem. 80, 1700 (1976).

